



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Ferroelektryczno-ferrimagnetyczne materiały ceramiczne na bazie wieloskładnikowego proszku typu PZT i proszku ferrytowego

Author: Przemysław Niemiec

Citation style: Niemiec Przemysław. (2016). Ferroelektryczno-ferrimagnetyczne materiały ceramiczne na bazie wieloskładnikowego proszku typu PZT i proszku ferrytowego. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Technologii i Mechatroniki
Zakład Elektroceramiki i Mikromechatroniki

P R A C A D O K T O R S K A

*Ferroelektryczno-ferrimagnetyczne materiały
ceramiczne na bazie wieloskładnikowego proszku
typu PZT i proszku ferrytowego*

Mgr Przemysław Niemiec

*Promotor:
Dr hab. Dariusz Bochenek*

Sosnowiec, 2016

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi
Panu dr hab. Dariuszowi Bochenkowi
za wyrozumiałość, wsparcie, opiekę naukową
oraz za wszelką pomoc, której udzielił mi
w trakcie studiów doktoranckich, a także
w czasie przygotowywania niniejszej pracy doktorskiej.

Dziękuję **Panu dr hab. Ryszardowi Skuśskiemu**
za życzliwość, cenne wskazówki,
za chęć dzielenia się wiedzą,
doświadczeniem naukowym
oraz za poświęcony czas.

Dziękuję **Panu dr Pawłowi Wawrzale**
za wsparcie duchowe w trudnych chwilach oraz
ukazanie innego spojrzenia na świat.

Dziękuję wszystkim pracownikom
Instytutu Technologii i Mechatroniki
za okazaną pomoc i życzliwość.

*Niniejszą pracę doktorską dedykuję
Rodzicom oraz Siostrze.*

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	6
2. TEZA I CEL PRACY	8
3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	9
3.1. Ferroiki.....	9
3.2. Multiferroiki.....	11
3.3. Ferroelektryki.....	14
3.4. Ferromagnetyki oraz ferrimagnetyki	19
3.5. Ferryty.....	26
3.6. Piezoelektryczność.....	30
3.7. Elektrostrykcja i magnetostrykcja	32
3.8. Efekt magnetoelektryczny	35
3.9. Materiały o strukturze typu perowskitu	39
3.9.1. Struktura perowskitu	39
3.9.2. Ceramika typu PZT	40
3.9.3. Modyfikowanie składu podstawowego ceramiki typu PZT	42
3.10. Multiferroiczne kompozyty magnetoelektryczne	44
3.10.1. Sposoby łączenia faz	45
3.10.2. Zastosowanie kompozytów magnetoelektrycznych oraz ich przyszłość	47
3.11. Ferroelektryczno-ferrimagnetyczne materiały na bazie PZT oraz ferrytów.....	48
3.12. Przegląd metod badawczych stosowanych w analizie materiałów ceramicznych.....	53
3.12.1. Analiza termiczna i termograwimetryczna	53
3.12.2. Analiza struktury krystalicznej	54
3.12.3. Analiza mikrostruktury – mikroskop skaningowy SEM.....	56
3.12.4. Mikroanaliza rentgenowska – EDS.....	57
3.12.5. Analiza właściwości dielektrycznych/ferroelektrycznych.....	59
3.12.5.1. Przenikalność elektryczna oraz tangens kąta strat dielektrycznych	59
3.12.5.2. Ferroelektryczna pętla histerezy	61
3.12.5.3. Przewodnictwo elektryczne	63
3.12.6. Analiza właściwości piezoelektrycznych.....	67
3.12.6.1. Proces polaryzowania	67
3.12.6.2. Metody badań efektu piezoelektrycznego	69
3.12.7. Analiza właściwości magnetycznych.....	71
3.12.8. Analiza efektu magnetoelektrycznego	74

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	77
4.1. Projektowanie składów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych	77
4.2. Proces technologiczny	79
4.2.1. Otrzymywanie proszków ceramicznych typu PZT	80
4.2.2. Otrzymywanie proszku ferrytowego	81
4.2.3. Otrzymywanie ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków ceramicznych	83
4.2.4. Otrzymywanie ferroelektryczno-ferrimagnetycznych próbek ceramicznych	85
4.2.5. Preparatyka próbek ceramicznych do badań	85
4.3. Rezultaty badań	86
4.3.1. Badania fizykochemiczne	86
4.3.1.1. Badania termiczne i termograwimetryczne	86
4.3.1.2. Badania struktury krystalicznej	89
4.3.1.3. Badania mikrostruktury	92
4.3.1.4. Badania rozkładu pierwiastków metodą EPMA	96
4.3.1.5. Badania składu chemicznego metodą EDS	97
4.3.1.6. Podsumowanie badań fizykochemicznych	101
4.3.2. Badania elektryczne	103
4.3.2.1. Przenikalność elektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych	103
4.3.2.2. Ferroelektryczna pętla histerezy	109
4.3.2.3. Przewodnictwo stałoprądowe	112
4.3.2.4. Podsumowanie badań elektrycznych	115
4.3.3. Badania piezoelektryczne	116
4.3.3.1. Polaryzowanie ceramicznych próbek	116
4.3.3.2. Parametry piezoelektryczne	117
4.3.3.3. Podsumowanie badań piezoelektrycznych	119
4.3.4. Badania magnetyczne	119
4.3.4.1. Magnetyzacja	119
4.3.4.2. Magnetyczna pętla histerezy	122
4.3.4.3. Podsumowanie badań magnetycznych	124
4.3.5. Badania efektu magnetoelektrycznego	125
4.3.5.1. Podsumowanie badań efektu magnetoelektrycznego	128
5. WNIOSKI	130
6. LITERATURA	133
STRESZCZENIE	144
ABSTRACT	145

1. WPROWADZENIE

Dzisiejszy świat nauki nieustannie poszukuje coraz to nowych urządzeń elektronicznych ułatwiających życie codzienne, coraz bardziej wydajnych, o których jeszcze dziesięć, dwadzieścia lat temu pomyśleliby tylko autorzy książek futurystycznych. Jednocześnie, dzisiejszy świat techniki dąży do miniaturyzacji oraz łączenia kilku urządzeń w jedno. Dlatego ważne jest poszukiwanie nowych, zaawansowanych, a przede wszystkim funkcjonalnych materiałów. Takimi materiałami są multiferroiki, ze względu na występowanie w nich jednocześnie właściwości elektrycznych (piezoelektrycznych), jak i magnetycznych. Magnetoelektryczne materiały mogą być wykorzystywane np. do budowy sensorów/czujników nowej generacji, dysków twardych, przetworników napięciowo-prądowych, itp. [1–3]. Niektóre z zastosowań tych materiałów są nadal w fazie teoretycznych rozważań (np. wydajniejsze elementy pamięci wykorzystujące cztery stany logiczne), z tego względu pożądane są intensywne badania w tym kierunku.

Początkowo naukowcy poszukiwali jednofazowych materiałów magnetoelektrycznych, jednak materiały tego typu charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami efektu magnetoelektrycznego. Kolejną wadą jednofazowych materiałów magnetoelektrycznych jest to, iż sprzężenie magnetoelektryczne występuje zwykle w bardzo niskich temperaturach, co wyklucza ich możliwości aplikacyjne. Dlatego też grupy badawcze z całego świata poszukują materiałów wykazujących silne sprzężenie magnetoelektryczne w temperaturze pokojowej przy jak najniższym natężeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Najbardziej obiecujące są materiały dwufazowe (kompozyty), które składają się z fazy ferroelektrycznej i fazy magnetycznej. W tym przypadku ważne jest, aby faza ferroelektryczna charakteryzowała się silnymi właściwościami piezoelektrycznymi (np. materiał typu PZT), natomiast faza magnetyczna musi wykazywać odpowiednie właściwości magnetyczne (np. ferryty, magnetyczne stopy).

Niniejsza praca doktorska prezentuje technologię ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów ceramicznych opartych na domieszkowanych składach typu PZT cechujących się dobrymi parametrami piezoelektrycznymi oraz na ferrycie niklowo-cynkowym, stanowiącym składnik magnetyczny. Autor podjął próbę poszukiwania materiałów ferroelektromagnetycznych bazujących na ceramice typu PZT oraz ferrycie niklowo-cynkowym, które będą wykazywać niezerowy napięciowy współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} przy zachowaniu dobrych parametrów ferroelektrycznych.

Praca doktorska została podzielona na sześć głównych rozdziałów. W rozdziale pierwszym przedstawiono ideę niniejszej dysertacji. W drugim rozdziale znajduje się teza, cele pracy. Rozdział trzeci stanowi część teoretyczną podzieloną na kolejne podrozdziały. W części tej

przedstawiono informacje dotyczące tematyki niniejszej pracy doktorskiej obejmujące między innymi materiały ferroiczne, multiferroiczne, magnetyczne, w tym ich właściwości fizyczne. Omówiono również metodykę badań wykorzystanych w charakterystyce otrzymanych materiałów przez autora.

Rozdział czwarty przedstawia część doświadczalną. W tej części przedstawiono proces technologiczny otrzymywania zaprojektowanych materiałów. Zaprezentowano wyniki analiz podzielonych na badania fizykochemiczne, elektryczne, piezoelektryczne, magnetyczne oraz magnetoelektryczne, a także interpretację przeprowadzonych badań.

W rozdziale piątym zaprezentowano wnioski będące rezultatem części doświadczalnej oraz pozwalające stwierdzić, że przedstawiona teza niniejszej pracy jest prawdziwa. Z kolei rozdział szósty zawiera spis literatury cytowanej w niniejszej rozprawie doktorskiej.

2. TEZA I CEL PRACY

Autor niniejszej pracy bazując na aktualnym stanie wiedzy, własnych badaniach wstępnych oraz doświadczeniu technologicznym z zakresu otrzymywania materiałów multiferroicznych stawia następującą tezę dysertacji:

Stosując konwencjonalną metodę otrzymywania materiałów ceramicznych na bazie ferroelektrycznych i ferrimagnetycznych proszków ceramicznych można otrzymać ferroelektromagnetyczne materiały ceramiczne wykazujące niezerowy napięciowy współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} w temperaturze pokojowej.

Celem potwierdzenia słuszności postawionej tezy określono ogólne i szczegółowe cele pracy:

1. Opracowanie technologii otrzymywania ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów ceramicznych:
 - a) otrzymanie proszków składowych,
 - b) synteza proszków ferroelektryczno-ferrimagnetycznych,
 - c) spiekanie (zagęszczanie) ceramicznych próbek metodą spiekania bezciśnieniowego w atmosferze powietrza.
2. Przeprowadzenie kompleksowych badań (w tym wykazanie multiferroikowych właściwości otrzymanych próbek ceramicznych):
 - a) badania właściwości fizykochemicznych:
 - i. analiza termiczna i termograwimetryczna,
 - ii. analiza struktury krystalicznej,
 - iii. analiza mikrostruktury,
 - iv. analiza rozkładu pierwiastków metodą EPMA,
 - v. analiza składu chemicznego metodą EDS.
 - b) badania właściwości ferroelektrycznych:
 - i. analiza przenikalności elektrycznej ϵ i tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$,
 - ii. analiza ferroelektrycznej pętli histerezy $P(E)$,
 - iii. analiza przewodnictwa stałoprądowego.
 - c) badania właściwości piezoelektrycznych,
 - d) badania właściwości magnetycznych:
 - i. analiza magnetyzacji $M(T)$,
 - ii. analiza magnetycznej pętli histerezy $M(H)$.

3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

3.1. Ferroiki

Termin *ferroiki* wprowadził K. Aizu [4] w 1970 roku. Terminem tym objął trzy grupy materiałów, które charakteryzowały się:

- a) spontaniczną polaryzacją P_s ,
- b) spontanicznym namagnesowaniem M_s ,
- c) spontaniczną deformacją struktury η_s .

Gdy dominuje polaryzacja dipoli elektrycznych – mówi się o ferroelektrykach, kiedy ważna jest polaryzacja dipoli magnetycznych (namagnesowanie) – mówi się o ferromagnetykach, gdy zaś istotne są zmiany rozmiarów mówi się o ferroelastykach [5]. Od 2007 roku uwzględnia się także czwarty typ ferroiczności pierwszego rzędu, tzw. ferrotoroidalność (materiały ferrotoroidkowe).

Istotne jest to, by faza w której występują jednocześnie ferroiczne właściwości była jednorodna. Wspólną cechą ferroików pierwszego rzędu jest tworzenie się struktury domenowej podczas przemiany fazowej z wysokotemperaturowej fazy prototypowej do niskotemperaturowej fazy ferroicznej. Spełniona jest przy tym określona relacja grupa punktowa fazy prototypowej (para-) \rightarrow podgrupa punktowa fazy ferroicznej. Przełączenie domen może być uważane za izotermiczne i izostrukturnalne przejście fazowe pierwszego rodzaju.

Nazwa *ferroiki* nie ma bezpośredniego związku z żelazem (łac. *ferrum*), wskazuje natomiast, że pomimo różnych mechanizmów fizycznych związanych ze zjawiskami powstawania P_s , M_s , η_s materiały posiadające w swej nazwie przedrostek „*ferro*” charakteryzuje wiele cech wspólnych:

- a) spontaniczne stany: polaryzacji, namagnesowania, deformacji powstają w wyniku strukturalnych przemian fazowych,
- b) podczas przemian fazowych powstają ferroelektryczne (ferromagnetyczne, ferroelastyczne) domeny, czyli obszary wykazujące uporządkowanie elektryczne (magnetyczne, sprężyste),
- c) każdy z ferroików charakteryzuje się właściwemu dla niego parametrowi uporządkowania układu elektrycznego, magnetycznego, sprężystego,
- d) parametry uporządkowania zmieniają się pod wpływem oddziaływań zewnętrznych,
- e) zmiany $M(H)$, $P(E)$ i $\eta(\sigma)$ mają charakterystyki histerezy,

- f) w punkcie przemiany fazowej występują anomalie właściwości dielektrycznych (magnetycznych, sprężystych),
- g) dzięki właściwościom magnetostrykcyjnym (elektrostrykcyjnym, piezoelektrycznym) mają zdolność do przetwarzania energii magnetycznej (elektrycznej) w energię mechaniczną [6].

Obecna klasyfikacja ferroików wygląda następująco [7–8]:

- 1. Ferroiki I rzędu:
 - a) ferroelektryki (antyferroelektryki),
 - b) ferromagnetyki (antyferromagnetyki, ferrimagnetyki),
 - c) ferroelastyki (antyferroelastyki, ferrielastyki),
 - d) ferrotoroiki.
- 2. Ferroiki II rzędu:
 - a) ferrobielektryki,
 - b) ferrobimagnetyki,
 - c) ferrobielastyki,
 - d) ferroelastoelektryki,
 - e) ferromagnetoelastyki,
 - f) ferromagnetoelektryki.
- 3. Ferroiki III rzędu:
 - a) ferrotrielektryki,
 - b) ferrotrimagnetyki,
 - c) ferroelastobielektryki,
 - d) ferroelastobimagnetyki,
 - e) ferromagnetobielektryki,
 - f) ferrolektrobimagnetyki,
 - g) ferromagnetoelektroelastyki,
 - h) ferromagnetobielastyki.

Tabela 1 przedstawia zestawienie materiałów ferroicznych I i II rzędu uwzględniające cechę charakterystyczną danego ferroika, siłę oddziałującą, a także przykład materiału należącego do danej grupy. Natomiast charakterystykę materiałów ferroicznych III rzędu przedstawił w swojej pracy H. Schmid [9].

W następnych podrozdziałach części teoretycznej niniejszej pracy doktorskiej skupiono się na opisie między innymi: ferroelektryków, ferromagnetyków, ferrimagnetyków – czyli na

materiałach o właściwościach ferroicznych (ferroiki I rodzaju) oraz na ferroelektromagnetykach (ferroiki II rodzaju).

Tabela 1. Ferroiki I i II rzędu [7].

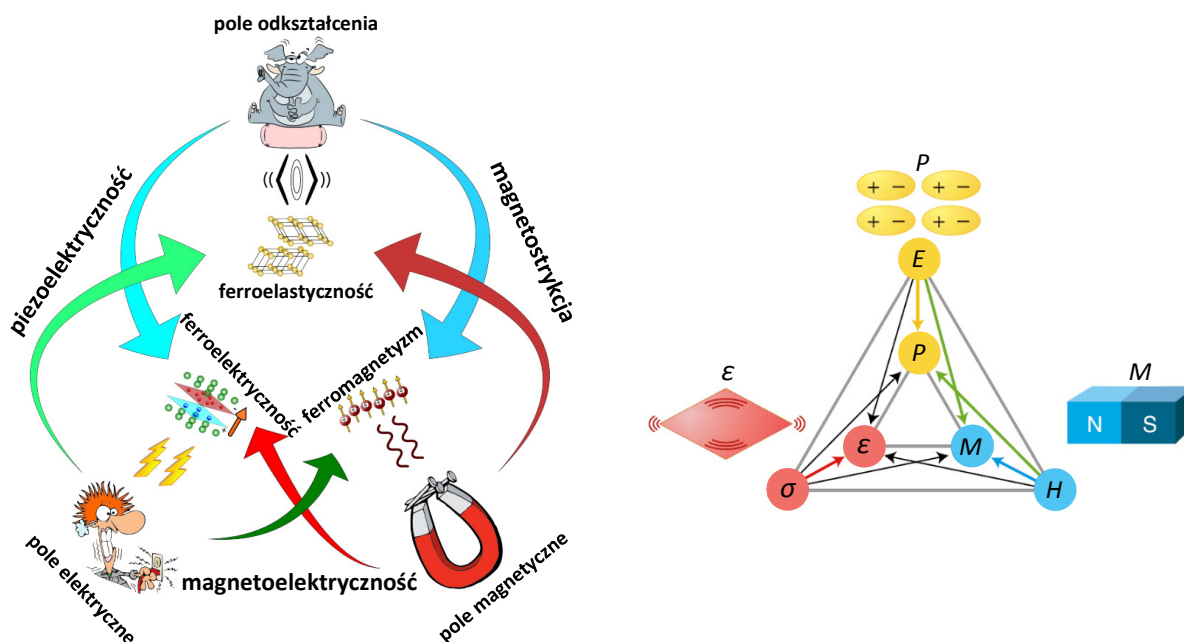
Ferroiki	Cecha charakterystyczna	Siła oddziałująca	Przykład
Ferroiki I rzędu			
ferroelektryki	polaryzacja spontaniczna	pole elektryczne	BaTiO ₃
ferromagnetyki	spontaniczne namagnesowanie	pole magnetyczne	Fe ₃ O ₄
ferroelastyki	spontaniczne odkształcenie	naprężenie mechaniczne	Pb ₃ (PO ₄) ₂
Ferroiki II rzędu			
ferrobielektryki	podatność elektryczna	pole elektryczne	SrTiO ₃
ferrobimagnetyki	podatność magnetyczna	pole magnetyczne	NiO
ferrobielastyki	współczynniki elastyczności	naprężenie mechaniczne	SiO ₂
ferroelastoelektryki	współczynniki piezoelektryczne	pole elektryczne i naprężenie mechaniczne	NH ₄ Cl
ferromagnetoelastyki	współczynniki piezomagnetyczne	pole magnetyczne i naprężenie mechaniczne	CoF ₂
ferromagnetoelektryki	współczynniki magnetoelektryczne	pole magnetyczne i pole elektryczne	Cr ₂ O ₃

3.2. Multiferroiki

Terminu *multiferroik* po raz pierwszy użył H. Schmid [10] w 1994 roku. Początkowo określał materiał, w którym dwie lub więcej podstawowych własności ferroicznych jak np. ferromagnetyzm, ferroelektryczność czy ferroelastyczność występowało w jednej fazie materiału (Rys. 1). Dlatego też, do multiferroików zalicza się niektóre ferroiki II i III rzędu, mianowicie:

- ferroelektromagnetyki,
- ferroelektroelastyki,
- ferromagnetoelastyki [11–12].

Multiferroiki w porównaniu z ferroikami I rzędu charakteryzuje znacznie podwyższona inteligencja. Uzewnętrznia się ona tym, że materiały te reagują i odpowiadają na działanie większej ilości bodźców zewnętrznych o różnej naturze (magnetycznej, elektrycznej, mechanicznej, termicznej, itd.) co umożliwia zwiększenie ich możliwości aplikacyjnych. Te z kolei zależą przede wszystkim od stopnia wzajemnego sprzężenia poszczególnych podukładów (magnetycznego, elektrycznego czy sprężystego). Ta cecha różni multiferroiki od zwykłych ferroików I rzędu [12–13].



Rys. 1. Obrazowe przedstawienie trzech głównych materiałów multiferroicznych oraz ich zależności [14–15].

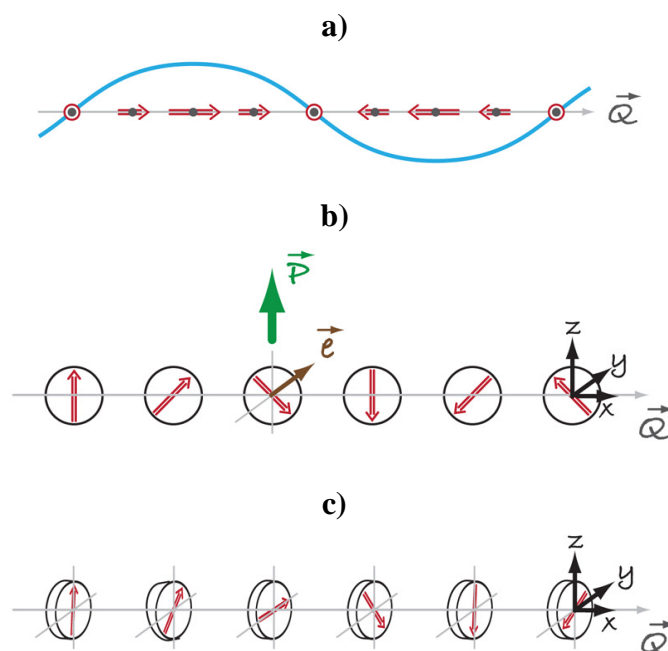
D. Khomski w swojej pracy [1] dokonał klasyfikacji multiferroików i podzielił je na dwa typy:

- a) typ I,
- b) typ II.

W multiferroikach typu I ferroelektryczność i magnetyzm mają różne, słabo zależne od siebie źródła, dlatego też sprzężenie podukładów elektrycznego i magnetycznego jest słabe. Wynika to z tego, iż ferroelektryczność występuje w wyższych temperaturach niż magnetyzm. Do tej grupy materiałów należą związki BiFeO_3 i YMnO_3 [12].

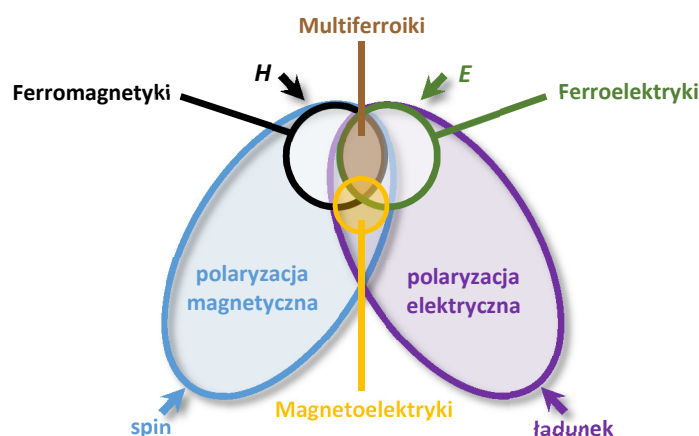
Typ II multiferroików stanowi grupa multiferroików, w których magnetyzm wywołuje ferroelektryczność. Materiały te, charakteryzują się bardzo silnym sprzężeniem podukładów magnetycznych i elektrycznego. Ferroelektryczność występuje w tych multiferroikach tylko wtedy, gdy wykazują one uporządkowanie magnetyczne. Przykładowymi materiałami należącymi do tej grupy multiferroików są TbMnO_3 i TbMn_2O_5 . Dodatkowo, multiferroiki typu II dzieli się na dwie dodatkowe grupy ze względu na to, z jakim rodzajem magnetyzmu jest związane powstanie w nich ferroelektryczności (Rys. 2):

- a) multiferroiki, w których ferroelektryczność jest wywołana przez szczególny typ magnetyzmu spiralnego,
- b) multiferroiki, w których ferroelektryczność jest wywołana przez kolinearne struktury magnetyczne [12].



Rys. 2. Różne typy struktur spinowych związanych z multiferroikami typu II: a) typ sinusoidalnej fali gęstości spinowej, b) typ struktury spinowej w kształcie spirali cykloidalnej, c) typ struktury spinowej z obrotami spinów w płaszczyźnie prostopadłej do Q [1, 12].

W idealnym przypadku magnetyzacja ferromagnetyka w polu magnetycznym wykazuje normalną histerezę, a ferroelektryki – podobną histerezę w zmiennym polu elektrycznym. Jeżeli materiał multiferroiczny będzie równocześnie ferromagnetykiem i ferroelektrykiem, to będzie się charakteryzował magnetyczną odpowiedzią na zmienne pole elektryczne albo odwrotnie – zmianą polaryzacji w zewnętrznym polu magnetycznym (Rys. 3) [12].



Rys. 3. Multiferroikowa kombinacja ferroelektrycznych i magnetycznych właściwości [16].

Materiały wykazujące równocześnie uporządkowanie elektryczne (ferroelektryczne, antyferroelektryczne lub ferrielektryczne) oraz uporządkowanie magnetyczne (ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne lub ferrimagnetyczne) nazywane są ferroelektromagnetykami. Materiały te

zostały odkryte na przełomie lat 50-tych i 60-tych ubiegłego wieku przez G. A. Smoleński [17] oraz Yu. N. Venevcev'a. Odkryli oni, że niektóre perowskitowe ferroelektryki wykazują właściwości magnetyczne i są równocześnie antyferromagnetykami, ferrimagnetykami lub słabymi ferromagnetykami. W zsyntetyzowanych przez nich materiałach stan ferrimagnetyczny lub słaby ferromagnetyczny pojawiał się w temperaturach bliskich zeru bezwzględnemu. Współistnienie w tej samej fazie stanu ferroelektrycznego i słabego ferromagnetyzmu w znacznie wyższej temperaturze odkrył w 1966 roku E. Ascher [18] w Ni-J-boracycie ($\text{Ni}_3\text{Bi}_7\text{O}_{13}\text{J}$) [6, 12].

Ferroelektromagnetyki charakteryzują się efektem magnetoelektrycznym ME, polegającym na równoczesnym występowaniu polaryzacji elektrycznej P pojawiającej się pod wpływem pola magnetycznego H i magnetyzacji M indukowanej polem elektrycznym E . Materiały te wykazują równocześnie dalekie uporządkowanie momentów magnetycznych i dipoli elektrycznych. Efekt ME może występować w dwóch grupach materiałów:

- a) w ferroelektromagnetykach jednofazowych (związkach i roztworach stałych monokrystalicznych, polikrystalicznych (ceramicznych) i cienkowarstwowych),
- b) w ferroelektromagnetykach kompozytowych (jednorodnych – ang. *particulate composites* i warstwowych – ang. *laminated composites*) [6].

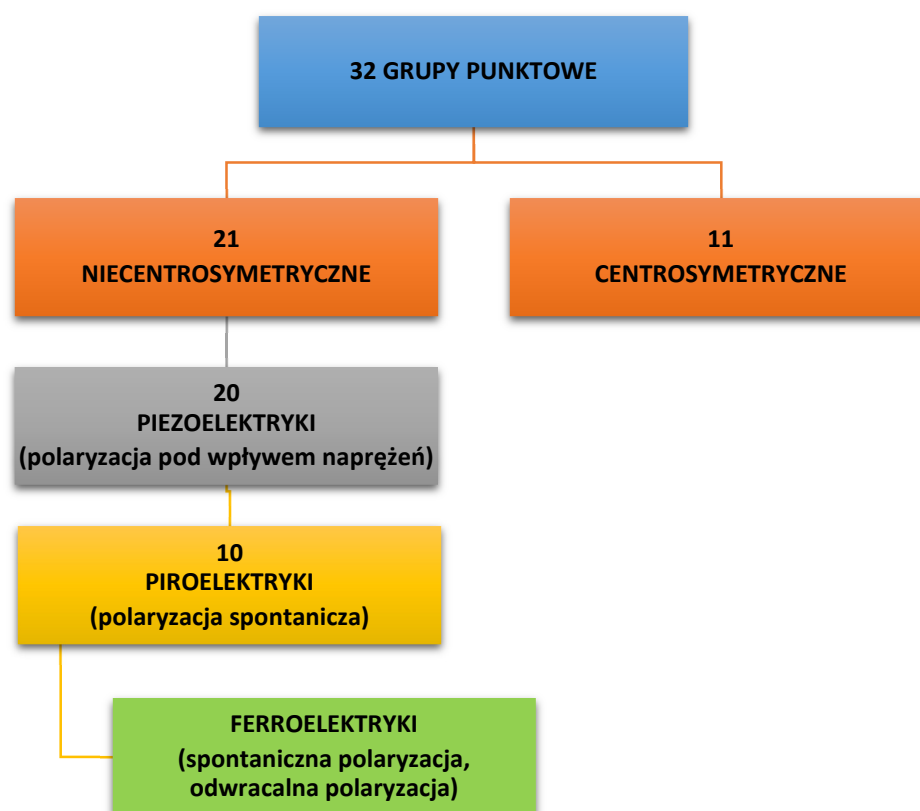
W rozdziale 3.8 niniejszej pracy doktorskiej opisano efekt magnetoelektryczny (ME). Z kolei w rozdziałach 3.10 oraz 3.11 przedstawiono sposoby łączenia poszczególnych faz (ferroelektrycznej oraz magnetycznej) w materiałach dwufazowych, ich właściwości fizyczne oraz możliwości aplikacyjne.

3.3. Ferroelektryki

Termin *ferroelektryk* został po raz pierwszy użyty przez E. Schrödingera w 1912 roku. Historia ferroelektryczności (wcześniejsza nazwa: seignettoelektryczność) rozpoczęła się jednak dużo wcześniej – w 1665 roku, gdy E. Seignette odkrył winian sodowo-potasowy – $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (znany później jako sól Seignette'a, sól z Rochelle). Jednak dopiero w 1920 roku J. Valasek [19] odkrył, że kierunek polaryzacji spontanicznej w soli z Rochelle może być odwrócony za pomocą pola elektrycznego [20].

Ferroelektrykami zwykło się nazywać ciała o budowie krystalicznej, które w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego wykazują spontaniczną polaryzację elektryczną (P_S), przy czym zwrot tejże polaryzacji można odwrócić za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego. Własności ferroelektryczne występują tylko i wyłącznie w tych kryształach, w których istnieją biegunowe osie symetrii.

Spośród 32 klas symetrii (Rys. 4) tylko w 21 klasach nie występuje środek symetrii. Lecz jest tu pewien wyjątek, otóż grupa punktowa 432 charakteryzuje się takimi elementami symetrii, które wykluczają powstanie ferroelektryczności. Krysztály należące do tych grup wykazują zjawisko piezoelektryczne. Natomiast w obrębie 20 klas piezoelektrycznych krysztály należące do 10 z tych klas mają osie biegunowe i wykazują zjawisko piroelektryczne. Podgrupę piroelektryków stanowią ferroelektryki. Zatem warunkiem koniecznym do tego, aby krysztál był ferroelektrykiem – jest jego przynależność do jednej z 10 polarnych klas symetrii. Warunek ten jest jednak niewystarczający. Za ferroelektryczny jest uważany krysztál piroelektryczny z odwracalną polaryzacją spontaniczną w zewnętrznym polu elektrycznym (efekt przepolaryzowania lub przełączania polaryzacji). Każdy ferroelektryk jest piroelektrykiem i piezoelektrykiem. Stwierdzenie odwrotne jest nieprawdziwe [21–23].



Rys. 4. Miejsce ferroelektryków w rodzinie krysztalów [24].

Polaryzacja spontaniczna ferroelektryka zanika po ogrzaniu do pewnej charakterystycznej dla niego temperatury, zwanej temperaturą Curie (T_C). W temperaturze T_C występują anomalie wielu wielkości fizycznych: przenikalności elektrycznej, ciepła właściwego, przewodnictwa cieplnego, rozszerzalności cieplnej, współczynników sprężystości, czemu towarzyszy zmiana rozmiarów komórki elementarnej [21].

W temperaturze T_C materiał ferroelektryczny doznaje strukturalnej przemiany fazowej, przechodząc z fazy o symetrii niższej (ferroelektrycznej) do fazy o symetrii wyższej (paraelektrycznej). W zakresie tej fazy przenikalność elektryczna spełnia prawo Curie-Weissa, określone wzorem:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (1)$$

gdzie:

C – stała Curie-Weissa,

T – temperatura,

T_0 – temperatura Curie-Weissa [21].

Przemiany fazowe w ferroelektrykach można podzielić zgodnie z klasyfikacją termodynamiczną na przemiany I oraz II rodzaju. Szerszy opis tego zagadnienia przedstawiono w pracach [21–22, 25–28]. W niektórych materiałach mimo występowania maksimum $\varepsilon(T)$ świadczącego o przemianie fazowej nie obserwuje się przemiany strukturalnej. Materiały te nazywane są relaksorami ferroelektrycznymi (ang. *relaxor ferroelectrics*) lub relaksorami (ang. *relaxors*). Charakterystyczną dla relaksorów cechą jest również to, że temperatury odpowiadające maksymalnym wartościom przenikalności elektrycznej $\varepsilon(T)$ i tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta(T)$ przesuwają się w stronę wyższych wartości wraz ze wzrostem częstotliwości elektrycznego pola pomiarowego (tzw. dyspersja). Dlatego też dla relaksorów zamiast temperatury Curie T_C (jak dla klasycznych ferroelektryków) wprowadza się pojęcie temperatury T_m , w której dla danej częstotliwości elektrycznego pola pomiarowego występuje maksimum przenikalności elektrycznej [28].

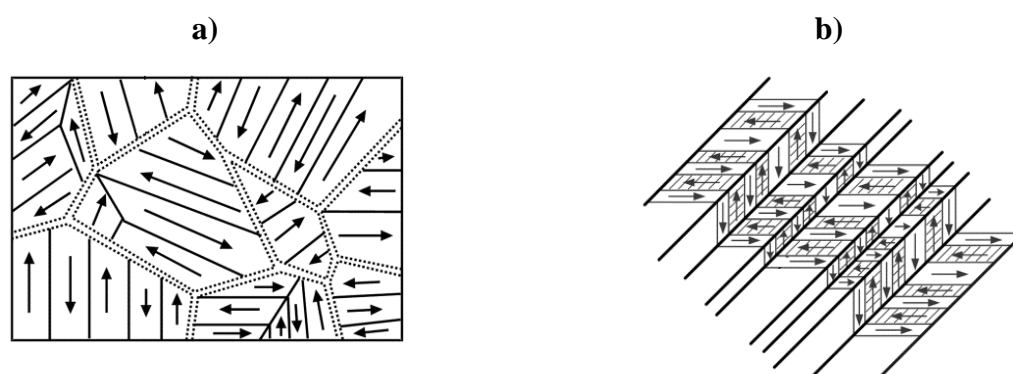
Obszar zastosowań ferroelektryków jest ogromny. Wykorzystuje się je w wielu urządzeniach od tych stosowanych w życiu codziennym, po wykorzystywane w szerokim przemyśle technicznym i wojskowości, do wyrafinowanych urządzeń diagnostyki i praktyki medycznej [21]. Przykładowe zastosowania materiałów ferroelektrycznych to: sensory, sterowniki, termistory, kondensatory, elementy pamięci (typu DRAM, FeRAM), filtry, oscylatory, modulatory.

W temperaturze $T \leq T_C$ kryształy ferroelektryczne ulegają podziałowi na domeny, czyli makroskopowe obszary (o wymiarach $10^{-6} \div 10^{-4}$ m) z jednakowym kierunkiem polaryzacji spontanicznej P_s . Domeny przedzielone są obszarami zwanymi ścianami domenowymi, które mogą się przemieszczać wewnątrz kryształu, co powoduje zwiększenie rozmiarów jednych domen kosztem innych [21, 23].

Idea podziału kryształu ferroelektrycznego na domeny została wprowadzona przez T. Mitsui, J. Furuichi, W. Känziga oraz R. Sommerhaldera w 1953 roku. L. Landau wyjaśnił istnienie domen na podstawie rozważań energetycznych. Jeżeli kryształ składa się tylko z jednej domeny, to po jego zewnętrznej stronie powstaje depolaryzujące pole elektryczne. Taki stan spolaryzowania kryształu jest niestabilny. Dlatego też, podział kryształu na domeny wydaje się wygodny ze względów energetycznych. Wypadkowy moment elektryczny kryształu jest wtedy równy zeru, a pole depolaryzujące praktycznie zanika [27].

Kierunek polaryzacji spontanicznej P_S przyjęto określać 180° domenami, a 90° domenami nazywa się obszary z prostopadłymi kierunkami P_S – Rys. 5a. Kąt między wektorami P_S w sąsiednich 90° domenach w fazie tetragonalnej różni się nieco od 90° . Powstawanie i konfiguracja 90° domen podlegają prawu bliźniakowania [23].

Podział kryształu ferroelektrycznego na domeny prowadzi nie tylko do zmniejszenia energii depolaryzacji, ale także do powstania tzw. energii powierzchniowej warstw granicznych. Granice pomiędzy poszczególnymi domenami muszą być pewnymi obszarami o skończonej grubości – ściana domenowa (Rys. 5). Ze ścianami domenowymi związana jest pewna energia, gdyż po przeciwnych stronach warstwy polaryzacja spontaniczna ma kierunek antyrównoległy, bądź wektory polaryzacji tworzą pewien kąt (wyżej wspomniany).

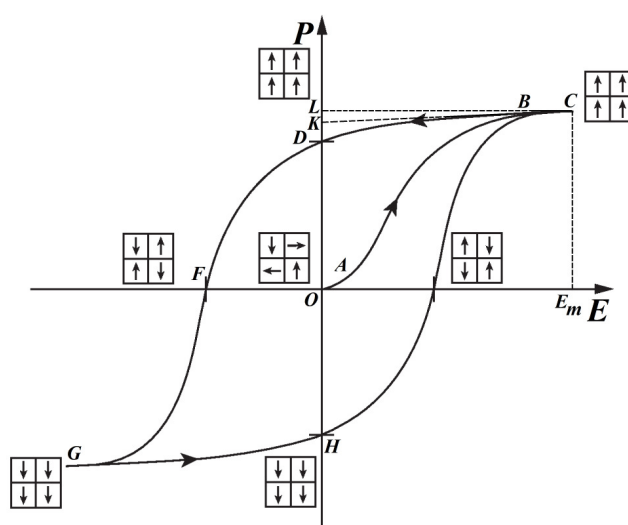


Rys. 5. a) Struktura domenowa (linie kropkowane – ściany domenowe), b) domeny 90° oraz 180° [29].

W przypadku struktury domenowej monokryształów w postaci płytek stosuje się pojęcia: c -domen i a -domen. Jeśli wektor polaryzacji jest skierowany prostopadle do powierzchni kryształu – to obserwuje się c -domeny. Gdy wektor polaryzacji jest równoległy do powierzchni kryształu – obserwuje się a -domeny [27].

Ferroelektryki, w przeciwieństwie do dielektryków liniowych, wykazują nieliniowy charakter zależności polaryzacji elektrycznej od przyłożonego pola elektrycznego, wyrażający się pętlą histerezy ferroelektrycznej [21].

Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego do wielodomenowego kryształu powoduje przeorientowanie polaryzacji w domenie, co z kolei prowadzi do pojawienia się wypadkowej polaryzacji próbki jako całości. Proces ten, jest bardzo złożony. Przy powierzchni kryształu, a także w pobliżu defektów, znajdują się zarodki domen o polaryzacji zgodnej z kierunkiem pola elektrycznego albo tworzące z nim mały kąt. Domeny w kształcie igieł rosną wskroś kryształu. W przeciwieństwie do ferromagnetyków nie zawsze obserwuje się boczny ruch ścian domenowych. W dostatecznie słabych polach polaryzacja zależy liniowo od natężenia pola elektrycznego (odcinek OA), a proces ma charakter odwracalny (Rys. 6). Przy natężeniu pola odpowiadającym punktowi B wszystkie domeny są zorientowane w kierunku pola – stan nasycenia. Przy dalszym zwiększaniu natężenia pola elektrycznego całkowita polaryzacja próbki rośnie wskutek polaryzacji indukowanej, tj. dzięki zwiększaniu polaryzacji elektronowej i jonowej. Polaryzacja indukowana jest szczególnie duża w pobliżu obszaru przejść fazowych. Wymaga to jednak dużego wkładu energii i zachodzi dopiero przy dużych natężeniach pola elektrycznego [30].



Rys. 6. Zmiany polaryzacji ferroelektryków w funkcji natężenia pola elektrycznego. Na pętli histerezy ferroelektrycznej umieszczono orientacje dipoli ferroelektrycznych [30–31].

Krzywa $OABC$ (Rys. 6), od jej charakterystycznego kształtu, nazywa się często krzywą pierwotną lub krzywą S . Jeżeli pole elektryczne zacznie się zmniejszać, to polaryzacja nie będzie się zmieniała wzdłuż krzywej pierwotnej, lecz wzdłuż krzywej BD . W zerowym polu próbka będzie spolaryzowana. Wielkość polaryzacji określona odcinkiem OD w polu $E = 0$ nazywa się polaryzacją pozostałą lub remanencją P_R [21, 27, 32].

Po zmniejszeniu wartości natężenia pola elektrycznego do zera krzywa przetnie oś P w punkcie D , a nie w punkcie O , gdyż pomiędzy stanami o przeciwnych kierunkach polaryzacji istnieje pewna bariera potencjału [32]. Dla sprowadzenia polaryzacji materiału do zera

konieczne jest przyłożenie pola elektrycznego o kierunku przeciwnym do nałożonego poprzednio. Natężenie takiego pola nazywane jest natężeniem pola koercji E_C (odcinek OF). Dopiero dalszy wzrost natężenia, powyżej wartości natężenia pola koercji, pozwala odwrócić kierunek polaryzacji materiału. Ponowne sprowadzenie do zera tej odwróconej polaryzacji wymaga ponownego przyłożenia pola o natężeniu E_C , w kierunku przeciwnym do poprzedniego. Cały cykl jest opisany krzywą zamkniętą $CDFGHC$, zwaną ferroelektryczną pętlą histerezy [30, 32].

W punkcie B wszystkie domeny są zorientowane w jednym kierunku i dlatego polaryzacja w tym punkcie jest równa sumie polaryzacji spontanicznej i indukowanej przez pole elektryczne równe polu w punkcie B . Polaryzację indukowaną można odjąć graficznie, jeśli założy się, że jest ona liniową funkcją natężenia pola. Gdy przedłuży się prostą BC w stronę osi P , otrzymamy wartość polaryzacji wyznaczonej przez odcinek OK , który odpowiada polaryzacji spontanicznej [32].

Jak wspomniano wyżej, proces przepolaryzowania odbywa się w silnych polach elektrycznych. Natomiast w słabych i średnich polach elektrycznych zachodzi ruch ścian domenowych, polegających na oscylacji i odchyłaniu wokół pozycji równowagi lub skokowym przejściu do nowego stanu równowagi. Ruch ścian domenowych w tych polach wywołuje istotny wpływ na dielektryczne, sprężyste i piezoelektryczne właściwości ferroelektryków. Wkład ten nazywany jest wkładem zewnętrznym (niesieciowym) [21].

3.4. Ferromagnetyki oraz ferrimagnetyki

Własności magnetyczne ciał stałych charakteryzuje wektor namagnesowania (magnetyzacji) \vec{M} , który zdefiniowany jest jako suma momentów magnetycznych pochodzących od wszystkich elementów (np. atomów) podzielona przez objętość w jakiej te elementy się znajdują.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_A^{(i)} \quad (2)$$

gdzie:

V – objętość,

$\vec{\mu}_A$ – wypadkowy moment magnetyczny.

Zależność magnetyzacji M od zewnętrznego pola magnetycznego H określa wyrażenie:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (3)$$

gdzie:

χ – podatność magnetyczna (liczba bezwymiarowa) – charakteryzuje reakcję ośrodka na zewnętrzne pole magnetyczne H ,

\vec{H} – wektor natężenia pola magnetycznego.

Indukcję pola magnetycznego można zapisać jako:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad (4)$$

gdzie:

μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni ($1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{s/A} \cdot \text{m}$).

Magnetyzacja substancji zależy od tego czy substancja posiada trwałe dipole, a jeżeli je posiada, to jak są one względem siebie zorientowane. W oparciu o te kryteria substancje można podzielić pod względem magnetycznym na następujące kategorie:

- a) diamagnetyki,
- b) paramagnetyki,
- c) ferromagnetyki,
- d) antyferromagnetyki,
- e) ferrimagnetyki [33].



Poniżej temperatury Curie (T_C) uporządkowane są równoległe w domenach magnetycznych.

Rys. 7. Obrazowy opis uporządkowania dipoli w ferromagnetykach [34].

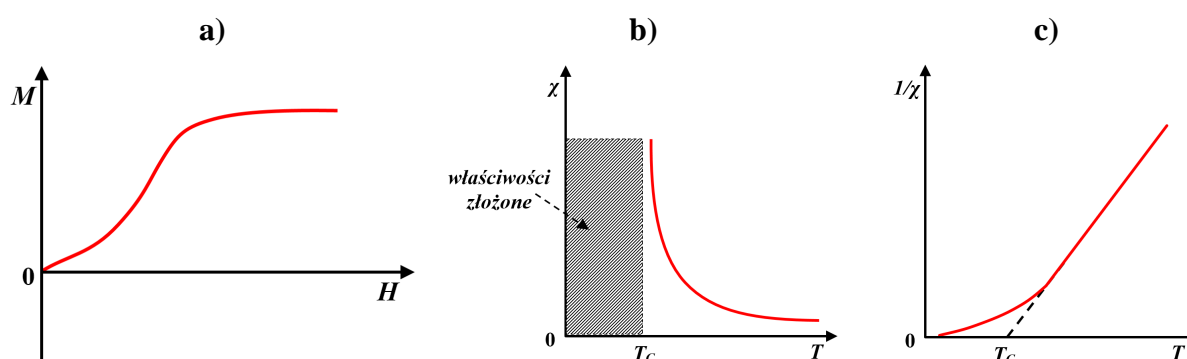
Ferromagnetyki mają zarówno dodatnią podatność magnetyczną, jak i bardzo dużą jej wartość, dochodzącą do 10^6 . W substancjach tych, trwałe dipole są uporządkowane w tym samym kierunku i występuje w nich samorzutne namagnesowanie bez zewnętrznego pola magnetycznego (Rys. 7). Weiss założył, że to uporządkowanie pochodzi od pola molekularnego, które przedstawia oddziaływanie wymienne między sąsiadującymi jonami magnetycznymi [33, 35–36].

Materiały ferromagnetyczne zachowują swoje własności w ograniczonym zakresie temperatur, zaczynając od 0 K do T_C , obowiązuje tutaj prawo Curie-Weissa. Powyżej tej temperatury ferromagnetyk staje się paramagnetykiem. Energia cieplna w temperaturze Curie niszczy stan ferromagnetyczny.

Ferromagnetykami są: żelazo, nikiel, kobalt oraz pierwiastki ziem rzadkich (gadolin, erb, dysproz, tul, holm i terb). Ferromagnetyczne właściwości wymienionych pierwiastków ziem rzadkich występują w bardzo niskiej temperaturze, a gadolinu – poniżej 16°C . Praktyczne znaczenie jako ferromagnetyki mają zatem żelazo, nikiel i kobalt. Własności ferromagnetyczne

wykazują także stopy pierwiastków ferromagnetycznych, ferromagnetycznych z nieferromagnetycznymi, a także stopy pierwiastków nieferromagnetycznych [38]. Ferromagnetykami są również materiały amorficzne (pozbawione sieci krystalicznej) o wzorze $TM_{100-x}M_x$ gdzie $TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$, oraz $M = B, C, Al, Si, P$ [35].

Rys. 8a ilustruje typową zależność magnetyzacji od pola magnetycznego, natomiast Rys. 8b przedstawia zależność podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla ferromagnetyków oraz Rys. 8c zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury.



Rys. 8. a) Zależność $M(H)$, b) zależność $\chi(T)$, c) zależność $1/\chi(T)$ dla materiałów ferromagnetycznych [26, 37].

Materiały ferromagnetyczne wykazują następujące właściwości:

- magnetyczna przenikalność (μ) ferromagnetyków jest zależna od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego,
- ferromagnetyki wykazują tzw. magnetyzm szczątkowy, zachowując stan namagnesowania po usunięciu pola magnetycznego,
- ferromagnetyki zachowują swoje własności magnetyczne w ograniczonym zakresie temperatur, zaczynając od 0 K do T_C (temperatura Curie). Powyżej tej temperatury stają się paramagnetykami. Energia cieplna niszczy stan ferromagnetyczny [35, 38].

Warunkiem koniecznym ferromagnetyzmu jest występowanie nieskompensowanych spinów elektronów w atomach ferromagnetyków, jeżeli stosunek parametru sieci krystalicznej do średnicy orbity elektronowej, na której znajduje się elektron z nieskompensowanym spinem, jest większy od 1,5 – dany materiał jest ferromagnetykiem [38]:

$$\frac{a}{d} > 1,5 \quad (5)$$

gdzie:

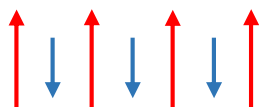
a – parametr sieci,

d – średnica orbity elektronu z nieskompensowanym spinem.

Ze względu na charakter procesów namagnesowania wyróżnia się ferromagnetyki twarde i miękkie. W przypadku ferromagnetyków twardych namagnesowanie zachodzi w stosunkowo silnych polach magnetycznych i materiały te zachowują stan namagnesowania po wyłączeniu pola magnetycznego. Z kolei magnesowanie oraz przemagnesowanie w ferromagnetykach miękkich zachodzi w stosunkowo słabych polach magnetycznych oraz po wyłączeniu pola magnetycznego namagnesowanie zanika.

Materiał ferrimagnetyczny określa się jako materiał, w którym poniżej pewnej temperatury (zwanej temperaturą Curie lub temperaturą Néel’a – obie nazwy można używać wymiennie) istnieje spontaniczne namagnesowanie – wynikające z antyrównoległego uporządkowania silnie sprzężonych dipoli atomowych (Rys. 9). Przykładem tej grupy materiałów są ferryty o strukturze spinelu, np. magnetyt Fe_3O_4 .

Termin *ferrimagnetyk* został początkowo wprowadzony w celu opisu uporządkowania spinów ferromagnetycznych typu ferrytowego, lecz z czasem termin ten rozszerzono na prawie wszystkie związki, w których pewne jony mają moment antyrównoległy w stosunku do innych jonów [26].



Poniżej temperatury Curie (T_C) dipole uporządkowane są antyrównoległe w domenach magnetycznych, jednakże dipole nie kompensują się całkowicie.

Rys. 9. Obrazowy opis uporządkowania dipoli w ferrimagnetykach [34].

Przypadek ferrimagnetyzmu początkowo rozpatrywany przez L. Néel’a w pracy [39] dotyczył substancji złożonej z dwóch podsieci, w której momenty magnetyczne jednej podsieci dążą do antyrównoległego ustawienia względem momentów drugiej podsieci. Gdy namagnesowania podsieci nie są równe – istnieje wypadkowy moment magnetyczny. Następnie pojęcie ferrimagnetyzmu zostało rozszerzone na materiały z więcej niż dwiema podsieciami oraz odmiennymi konfiguracjami spinowymi – trójkątne i śrubowe uporządkowania spinów. W tym miejscu powstaje kwestia punktu podziału między ferrimagnetykami, a antyferromagnetykami z małym momentem magnetycznym. Uznaje się, że próbka ferrimagnetyczna ma znaczne namagnesowanie wypadkowe, jednakże nie ustalono dokładnie znaczenia wyrazu określającego „znaczne” [40].

Podatność magnetyczna materiału ferrimagnetycznego jest opisana równaniem, podobnie jak w przypadku materiałów antyferromagnetycznych:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (6)$$

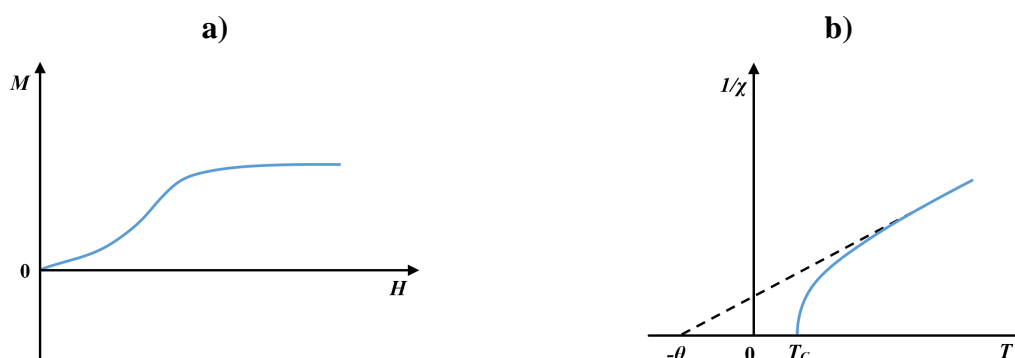
gdzie:

C – stała Curie,

T – temperatura,

θ – stała zależna od rodzaju materiału o wymiarze temperatury.

Szybka zmiana wielkości $1/\chi$ w pobliżu ferrimagnetycznej temperatury Curie przedstawia wyraźne przeciwieństwo ferromagnetyzmu oraz antyferromagnetyzmu. To zjawisko ma swe źródło we względnych wielkościach namagnesowania podsieci, które różnią się przede wszystkim tym, iż namagnesowania podsieci są względem siebie antyrównoległe [40]. Na Rys. 10 przedstawiono: a) zależność $M(H)$ oraz b) zależność $1/\chi(T)$.



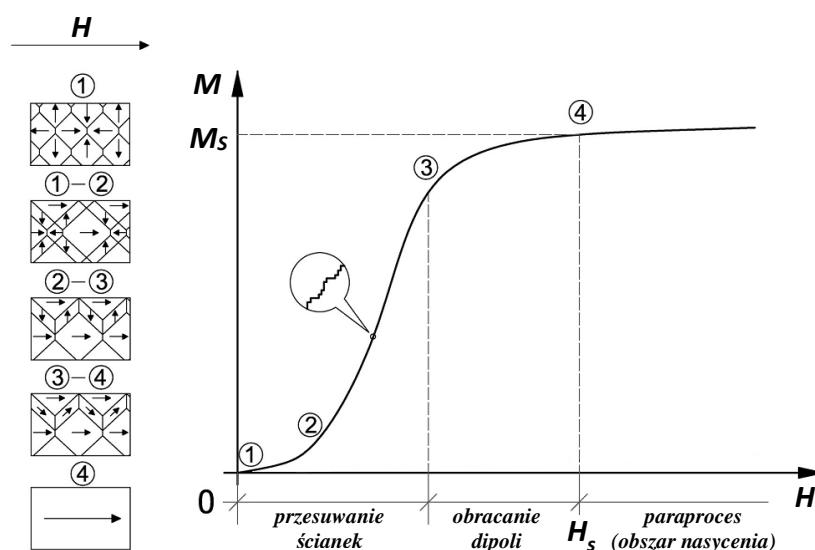
Rys. 10. a) Zależność $M(H)$, b) zależność $1/\chi(T)$ dla materiałów ferrimagnetycznych [26, 37].

Prawie wszystkie znane materiały ferrimagnetyczne są złymi przewodnikami elektryczności. Do odstępstw od tej reguły można zaliczyć niektóre związki międzymetaliczne, takie jak Mn_2Ge_5 , $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ (dla wartości x w zakresie: $0,02 < x < 0,2^3$), Mn_4N^4 [40–41].

Wyodrębnia się ferrimagnetyki miękkie oraz twarde – analogicznie jak w przypadku ferromagnetyków. Miękkie materiały ferrimagnetyczne znajdują przede wszystkim zastosowanie jako rdzenie transformatorów, cewki strojeniowe, dławiki, filtry czy elementy pamięciowe. Twarde ferrimagnetyki (np. ferryt kobaltowy CoFe_2O_4) są stosowane przykładowo w nośnikach zapisu magnetycznego, gdzie wysoka koercyjność pozwala im zachować stan namagnesowania (odczytywane jako logiczne 0 lub 1) bitu magnetycznego przez długi okres czasu [34].

Po umieszczeniu ferromagnetyka/ferrimagnetyka w zewnętrznym polu magnetycznym następuje stopniowa przebudowa domen (przesunięcie ścianek Blocha, Néela), związana z przegrupowaniem momentów magnetycznych zgodnie z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego, kosztem domen zorientowanych niekorzystnie (Rys. 11). Skokowe zmiany

namagnesowania przy ciągłym, liniowym wzroście natężenia pola magnetycznego nazywa się zjawiskiem Barkhausena (lub szumem Barkhausena). Przyczyną występowania tego zjawiska są niejednorodności struktury krystalicznej, które utrudniają przemieszczanie ścianek i obroty domen. Nagłe przełamanie oporu przejawia się skokową zmianą namagnesowania. Proces porządkowania domen zachodzi do chwili, gdy możliwie największa objętość ferromagnetyka będzie posiadała momenty magnetyczne skierowane równoległe do kierunku pola magnetycznego.



Rys. 11. Przebieg krzywej pierwotnej magnesowania $M(H)$ ferromagnetyka.

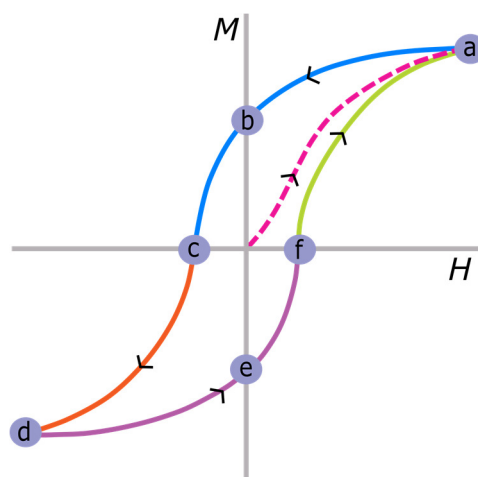
Krzywą magnesowania (Rys. 11) można podzielić na 3 obszary, w których zachodzą następujące procesy:

- Obszar 1. Przesuwanie ścianek – zachodzi w zakresie słabych pól magnetycznych i polega na powiększeniu obszarów spontanicznej magnetyzacji. Powiększane są obszary o kierunku zbliżonym do kierunku pola magnetycznego H kosztem sąsiednich obszarów o kierunku mniej zgodnym. Proces ten jest odwracalny w zakresie słabych pól (odcinek 1-2). W prawie liniowym zakresie charakterystyki (odcinek 2-3) proces jest nieodwracalny i jest przyczyną występowania zjawiska histerezy magnetycznej. Oznacza to, że część energii pobranej z zewnętrznego pola magnetycznego w ferromagnetyku jest zamieniana na ciepło.
- Obszar 2. Obracanie dipoli – występuje wraz z przemieszczeniem ścianek Blocha w zakresie silniejszych pól (odcinek 3-4). Polega na obrocie momentów magnetycznych obszarów spontanicznego namagnesowania zgodnie z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego. Intensywność procesu maleje w miarę zmniejszania się kąta pomiędzy

kierunkiem namagnesowania obszaru i kierunkiem H . Dla całkowitej zgodności kierunków osiągnięte jest tzw. nasycenie techniczne M_S (punkt 4 na Rys. 11).

Obszar 3. Paraproces (obszar nasycenia) – ostatni etap magnesowania, w którym możliwie największa liczba obszarów ma kierunek zgodny z kierunkiem zewnętrznego pola [42–44].

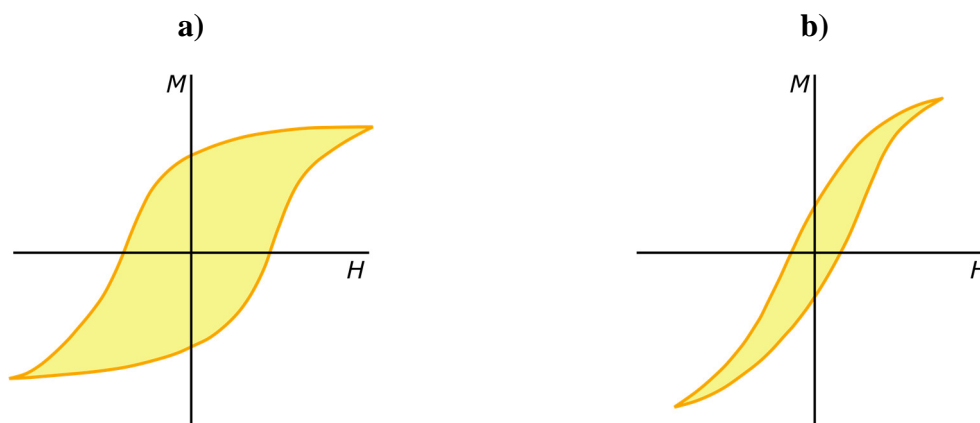
Podstawowe parametry charakteryzujące materiały ferro/ferrimagnetyczne są wyznaczane przez charakterystyczne punkty histerezy magnetycznej. Nieodwracalnym skutkiem procesów magnesowania jest fakt, że podczas zmniejszania pola magnetycznego wartość indukcji magnetycznej czy magnetyzacji nie zmienia się zgodnie z krzywą pierwotną, lecz przebiega powyżej niej – Rys. 12 [45].



Rys. 12. Magnetyczna pętla histerezy [46].

Przy zerowej wartości natężenia pola magnetycznego otrzymujemy wartość indukcji magnetycznej M_R . Wartość M_R nazywana jest pozostałością magnetyczną lub remanencją lub namagnesowaniem pozostałym, trwałym lub szczątkowym (punkt b – Rys. 12). Namagnesowanie to wynika z faktu zachowania przez część domen nadanej im uprzednio orientacji. Aby usunąć trwałe namagnesowanie, należy „odwrócić” pole magnetyczne. Wartość natężenia zewnętrznego pola magnetycznego odpowiadającego zerowej wartości indukcji magnetycznej, określane jest natężeniem pola koercji – H_C (punkt c – Rys. 12).

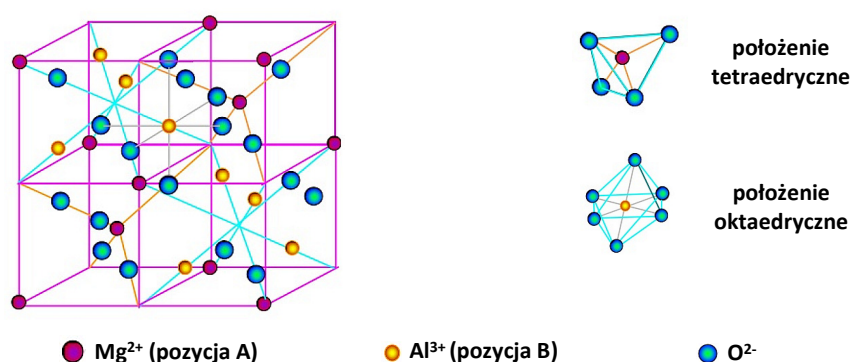
Dla materiałów magnetycznie miękkich H_C przyjmuje nieduże wartości, natomiast dla materiałów magnetycznie twardych H_C jest bardzo duże (Rys. 13). Dalsze zwiększanie natężenia pola magnetycznego spowoduje nasycenie ferromagnetyka (punkt d – Rys. 12). Z kolei zmniejszenie natężenia pola magnetycznego do zera (punkt e – Rys. 12), a następnie zmiana kierunku i wzrost aż do nasycenia materiału, prowadzi do uzyskania krzywej zamkniętej (krzywa a-b-c-d-e-f), zwanej magnetyczną pętlą histerezy [21, 45].



Rys. 13. Pętla histerezy magnetycznej dla: a) materiału ferromagnetycznie twardego, b) materiału ferromagnetycznie miękkiego.

3.5. Ferryty

Ferryty (o strukturze spinelu) są kryształami o wzorze chemicznym $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, gdzie $Me^{2+} = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}$ i inne. Najbardziej popularny z tej grupy jest zwykły, znany już w starożytności, magnetyt – Fe_3O_4 . Ferryty należą do szerokiej klasy materiałów – ferrimagnetyków. Charakteryzuje je silna anizotropowość oraz naprężenia wewnętrzne wpływające na znaczne straty histerezowe. Ferryty są zwykle bardzo twarde i kruche. O właściwościach magnetycznych ferrytów decydują głównie skład chemicznego spieku oraz technologia ich produkcji. W zależności od rodzaju ferrytu rezystywność ich wynosi $1-10^6 \Omega m$, a więc jest $10^7 - 10^{14}$ razy większa od rezystywności żelaza i jego stopów. Indukcja nasycenia waha się w granicach 200-600 mT, czyli jest 4-10 razy mniejsza od indukcji nasycenia żelaza. Ponieważ materiały ferrytowe posiadają elektrycznie niejednorodną ziarnistą strukturę, właściwości elektryczne ziaren i warstw je oddzielających wykazują znaczne zróżnicowanie. Dlatego też występuje silna zależność zarówno rezystywności jak i przenikalności elektrycznej ferrytów od częstotliwości [35, 40, 47].



Rys. 14. Struktura spinelu $MgAl_2O_4$.

Podsieci magnetyczne ferrytów pokrywają się z podsieciami krystalicznymi. Znajomość rozkładu kationów i anionów w sieci kryształu pomaga zrozumieć własności magnetyczne ferrytów oraz pozwala na ich zmianę w procesie technologicznym.

Wyróżnia się następujące struktury krystaliczne ferrytów:

- a) struktura spinelowa (Rys. 14),
- b) struktura granatu ($R_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{12}$, gdzie R – kationy ziem rzadkich lub itru) – ferryty o tej strukturze charakteryzują się optyczną przezroczystością i są używane w magnetoptycznych zastosowaniach,
- c) struktura heksagonalna ($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, gdzie A – kationy Ba^{2+} , Pb^{2+} lub Sr^{2+}) – charakteryzują się permanentnym namagnesowaniem (ferryty twarde), używane są w urządzeniach mikrofalowych [35].

Ze względu na charakter procesów namagnesowania ferryty dzieli się na:

- a) ferryty miękkie (małe pole koercji H_C),
- b) ferryty twarde (duże pole koercji H_C).

Najczęściej używanymi ferrytami miękkimi są ferryty manganowo-cynkowe oraz niklowo-cynkowe. Poprzez różne zawartości procentowe poszczególnych pierwiastków można sterować ich właściwościami magnetycznymi. Ferryty miękkie były początkowo używane jako materiały zastępujące drogie i trudne do wykonania stopy Al-Ni oraz Al-Ni-Co. Obecnie, dzięki postępowi badań zalicza się je do zasadniczej grupy materiałów magnetycznych stosowanych w różnych dziedzinach techniki małej i wielkiej częstotliwości [48].

Typowe zastosowania ferrytów magnetycznie miękkich:

- a) materiał do wytwarzania rdzeni cewek i transformatorów w energoelektronice,
- b) anteny ferrytowe w radiu, telewizji, technologiach przetwarzania danych i technologiach telekomunikacyjnych,
- c) magnetyczne głowice audio oraz wzmacniacze magnetyczne,
- d) rdzenie ferrytowe do pamięci magnetycznej w urządzeniach elektronicznego przetwarzania danych,
- e) elementy przełączające w inżynierii mikrofalowej [49].

W przypadku ferrytów twardych najpopularniejszymi ferrytami są: ferryty barowe, strontowe oraz mieszane ferryty barowo-strontowe. Głównym odbiorcą ferrytów barowych, odznaczających się anizotropią właściwości magnetycznych jest przemysł radiowy, w którym stosuje się te materiały w głośnikach. Ferryty twarde znajdują również zastosowanie jako:

- a) elektronika przemysłowa,

- b) czujniki,
- c) technologie telewizyjne i radiowe,
- d) magnesy do głośników,
- e) uchwyty magnetyczne, magnesy samoprzylepne oraz magnesy-zabawki,
- f) magnesy pierścieniowe oraz segmentowe w silnikach i generatorach sprzęgieł magnetycznych,
- g) przemysł motoryzacyjny, inżynieria samochodowa,
- h) wytwarzanie zegarów i zegarków,
- i) urządzenia gospodarstwa domowego, uszczelnienie lodówek,
- j) wirniki do silników prądu stałego [48–49].

Składnikiem magnetycznym użytym w niniejszej pracy doktorskiej był ferryt niklowo-cynkowy, dlatego też w dalszej części tego rozdziału skupiono się na tym materiale.

Ferryty niklowo-cynkowe należą do grupy ferrytów miękkich i stanowią bardzo liczną grupę materiałów wykorzystywanych w technice. Stosowany w praktyce zakres składów opisuje się ogólnym wzorem [35]:



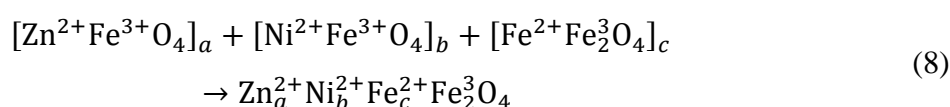
w którym najczęściej:

$$x = 0,80 \div 1,1$$

$$y = 0 \div 0,7$$

$$\gamma = 0 \div 0,05$$

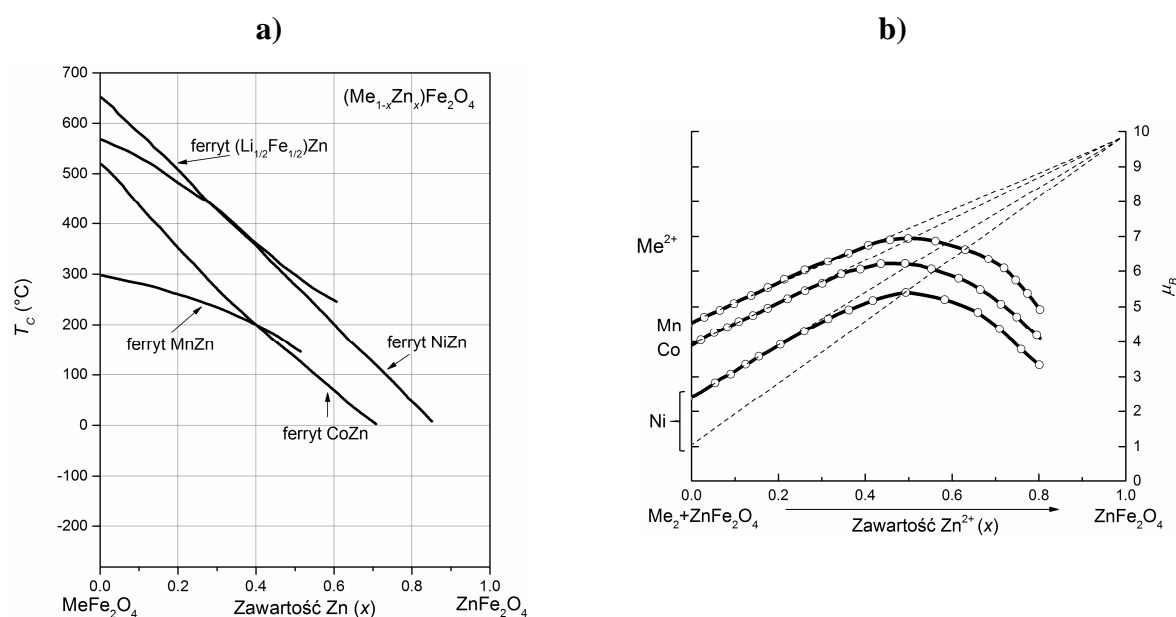
W pełnym zakresie składów ferryty te tworzą ciąg roztworów stałych, krystalizujących w układzie regularnym o sieci krystalicznej typu spinelu, w którym prawie wszystkie jony niklu i część jonów żelaza zajmują położenia oktaedryczne, a wszystkie jony cynku i reszta jonów żelaza – położenia tetraedryczne. Dla $x = 1$ materiał jest roztworem stałym niemagnetycznego ferrytu cynku i magnetycznego ferrytu niklu. Stała sieciowa powstającego roztworu stałego zmienia się w sposób liniowy od 8,34 Å dla ferrytu niklu do 8,44 Å dla ferrytu cynku. Jeśli $x < 1$, to część jonów żelaza występuje zwykle w postaci Fe^{2+} i materiał jest roztworem stałym prostych ferrytów niklu, cynku i żelaza, co można opisać równaniem stechiometrycznym:



Jeśli ilość jonów Fe^{2+} jest mniejsza niż to odpowiada warunkowi $x = 1$, to część węzłów kationowych w sieci krystalicznej jest nie obsadzona. W przypadku gdy ilość jonów Fe^{3+}

odpowiada warunkowi $x > 1$, istnieje pogląd, że część węzłów sieci krystalicznej jest obsadzona przez jony Ni^{3+} lub rzeczywisty ferryt może zawierać nie wchodzący do roztworu stałego tlenek cynku [35].

W ferrycie niklowo-cynkowym o wartościach momentu magnetycznego decydują głównie jony Ni^{2+} (z dwoma nieskompensowanymi spinami w podpowłoce $3d$), które charakteryzują się małą magnetyzacją właściwą i odpowiednio małą indukcją nasycenia, nie przekraczającą w praktyce wielkości 450 mT. Cecha ta ogranicza ich zastosowanie w silnych polach magnetycznych, lecz ze względu na dość wysoką rezystywność i małe straty z histerezy w słabych polach magnetycznych mogą być stosowane w podzespołach elektronicznych pracujących w zakresie częstotliwości do 200 MHz. Własności ferrytów niklowo-cynkowych silnie zależą od zawartości cynku. Jeśli y we wzorze (7) wynosi 0,65-0,7 to zmniejsza się temperatura Curie (poniżej 100°C), obniża się również górna granica częstotliwości ich stosowania oraz maleje zależność przenikalności od pola magnetycznego. Często do podstawowego składu wprowadza się domieszki baru lub strontu oraz kobaltu w celu rozszerzenia zakresu częstotliwości pracy oraz zwiększenia temperaturowego współczynnika przenikalności początkowej. W celu poprawienia zagęszczenia materiału, uzyskania żądanej struktury polikrystalicznej czy osiągnięcia założonych własności magnetycznych i mechanicznych stosuje się też często domieszki wanadu, miedzi, antymonu czy bizmutu [35]. Na Rys. 15a przedstawiono zmiany temperatury przemiany fazowej w zależności od zawartości cynku w wybranych ferrytach, z kolei na Rys. 15b widoczny jest wpływ zawartości cynku na wartości momentów magnetycznych w wybranych ferrytach.



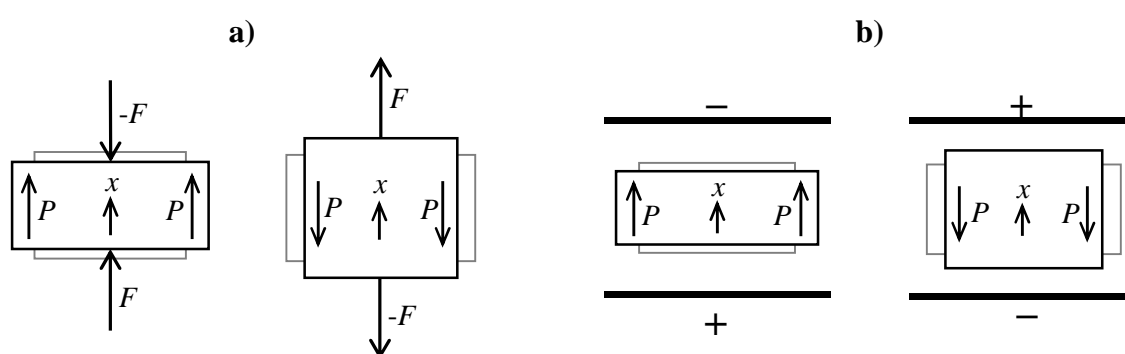
Rys. 15. a) Zmiany temperatury przemiany fazowej wraz z zawartością cynku Zn w wybranych ferrytach, b) wpływ zawartości cynku Zn na wartości momentów magnetycznych w wybranych ferrytach [50].

3.6. Piezoelektryczność

Efekt piezoelektryczny został odkryty w 1880 roku przez braci Piotra i Jakuba Curie. Zaobserwowali, że po przyłożeniu zewnętrznych naprężeń mechanicznych do niektórych kryształów na ich powierzchni indukują się ładunki elektryczne, których wartość jest wprost proporcjonalna do wartości przyłożonych naprężeń mechanicznych. Przedmiotem badań braci Curie były kryształy blendy cynkowej, boracytu, kwarcu, turmalinu, soli Seignett'a [22, 51]. Odwrotny efekt piezoelektryczny – po przyłożeniu napięcia elektrycznego kryształ zmienia swój kształt – przewidział teoretycznie Gabriel Lippmann. Natomiast bracia Curie potwierdzili istnienie odwrotnego efektu piezoelektrycznego na drodze doświadczalnej [52].

Piezoelektryczność jest liniową interakcją pomiędzy mechanicznym i elektrycznym systemem w kryształach niecentrosymetrycznych (z wyjątkiem grupy punktowej 432). Zatem efekt piezoelektryczny wykazuje 20 niecentrosymetrycznych grup punktowych o skróconych symbolach międzynarodowych: 1, 2, m , 222, $mm2$, 4, $\bar{4}$, 422, $4mm$, $\bar{4}2m$, 3, 32, $3m$, 6, $\bar{6}$, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$, 23, $\bar{4}3m$.

Fenomenologiczna teoria piezoelektryczności oparta na zasadach termodynamicznych sformułowanych przez Kelvina oraz opracowana przez W. Voigta w 1894 roku, pozwoliła w pierwszej kolejności na powiązanie elementów symetrii elastycznych tensorów i elektrycznych wektorów z elementami symetrii geometrycznej kryształów. Z chwilą odkrycia promieniowania rentgenowskiego powstała możliwość powiązania struktury atomowej kryształu z jego właściwościami piezoelektrycznymi [53].



Rys. 16. a) Prosty efekt piezoelektryczny, b) odwrotny efekt piezoelektryczny [7].

Jak wspomniano wyżej, wyróżniamy dwa efekty piezoelektryczne (Rys. 16). Efekt piezoelektryczny prosty, czyli zjawisko polegające na generowaniu ładunków elektrycznych w kryształ dielektrycznym pod wpływem mechanicznego, jednoosiowego sprężystego odkształcenia oraz efekt piezoelektryczny odwrotny, tj. zjawisko polegające na odkształceniu kryształu pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. W kryształach

niecentrosymetrycznych naprężenia mechaniczne mogą wywołać polaryzację (np. w kwarcu) lub zmianę polaryzacji spontanicznej (w ferroelektrykach) [54].

Polaryzacja P_i powstała w kryształach pod wpływem naprężeń mechanicznych σ_{jk} (prosty efekt piezoelektryczny) stanowi liniową funkcję tych naprężeń i wyraża się wzorem [55]:

$$P_i = d_{ijk}^E \cdot \sigma_{jk} \quad (9)$$

gdzie:

P_i – polaryzacja powstała w kryształach pod wpływem przyłożonego naprężenia mechanicznego,

d_{ijk}^E – moduł piezoelektryczny kryształu mierzony przy ustalonej wartości natężenia pola elektrycznego E ,

σ_{jk} – przyłożone naprężenie mechaniczne.

W przypadku odwrotnego efektu piezoelektrycznego kryształ w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu E_i zostaje odkształcony, co określa zależność [55]:

$$\eta_{jk} = d_{ijk}^\sigma \cdot E_i \quad (10)$$

gdzie:

η_{jk} – odkształcenie kryształu,

d_{ijk}^σ – moduł piezoelektryczny kryształu mierzony przy ustalonej wartości naprężenia mechanicznego,

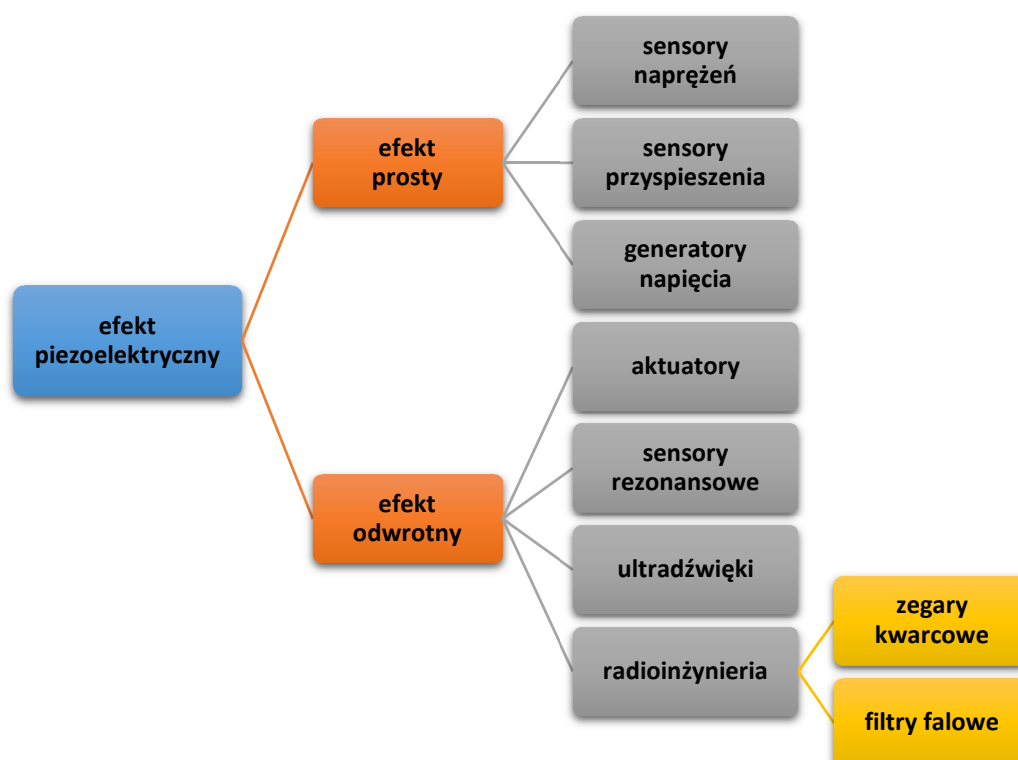
E_i – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego.

Właściwości piezoelektryczne ceramiki ferroelektrycznej można scharakteryzować za pomocą pięciu składowych tensora podatności sprężystej – S_{11} , S_{12} , S_{33} , S_{44} , S_{13} , dwóch składowych tensora przenikalności elektrycznej – ϵ_{11} , ϵ_{33} oraz trzech składowych tensora stałych piezoelektrycznych – d_{31} , d_{33} , d_{15} . Jednym z najważniejszych parametrów opisujących materiały piezoceramiczne jest współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k . Współczynnik k jest miarą ilości przetworzonej energii elektrycznej w mechaniczną lub energii mechanicznej w elektryczną, jest on bardzo ważnym parametrem umożliwiającym porównanie sprawności różnych materiałów piezoceramicznych [54].

Na Rys. 17 zaprezentowano przykładowe, techniczne zastosowania materiałów piezoelektrycznych, bazujące na efekcie piezoelektrycznym prostym, jak również na efekcie piezoelektrycznym odwrotnym.

W rozdziale 3.12.6.2 opisano metody badań właściwości piezoelektrycznych w materiałach ceramicznych, natomiast w rozdziale 4.3.3.2 zamieszczono wyniki badań parametrów

piezoelektrycznych otrzymanych próbek ceramicznych będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej.



Rys. 17. Przykładowe, techniczne zastosowanie materiałów piezoelektrycznych [7].

3.7. Elektrostrykcja i magnetostrykcja

Gdy przyłożymy pole elektryczne do dielektryka to powstanie odkształcenie, które jest proporcjonalne do kwadratu natężenia przyłożonego pola elektrycznego E ($S_{ij} \sim E_i^2$). Efekt ten nazywa się elektrostrykcją. Elektrostrykcja jest wprost proporcjonalna do kwadratu polaryzacji P ($S_{ij} \sim P_i^2$) [56–58].

Efekt ten opisany jest następującymi wzorami [60]:

$$S_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (11)$$

$$S_{ij} = M_{ijkl} E_k E_l \quad (12)$$

gdzie:

Q_{ijkl} oraz M_{ijkl} – współczynniki elektrostrykcyjne.

Odkształcenie elektrostrykcyjne różni się zasadniczo od odkształcenia piezoelektrycznego, które zależy od znaku natężenia pola elektrycznego i nie występuje w kryształach mających środek symetrii. Inną różnicą jest to, iż odkształcenie indukowane przez elektrostrykcję jest bardzo małe

w porównaniu z odkształceniem indukowanym przez piezoelektryczność [22, 59–60]. Jednakże, elektrostrykcja odgrywa rolę w elektromechanicznym zachowaniu w materiałach ferroelektrycznych (faza paraelektryczna jest centrosymetryczna). Wynika to z równania na współczynnik piezoelektrycznych d_{mij} , który może być wyrażony jako pochodna odkształcenia (S_{ij}) od pola elektrycznego (E):

$$d_{mij} = \frac{\partial S_{ij}}{\partial E_m} = \frac{Q_{ijkl}P_k \partial P_l}{\partial E_m} + \frac{Q_{ijkl}P_l \partial P_k}{\partial E_m} = Q_{ijkl}P_k \varepsilon_{lm} + Q_{ijkl}P_l \varepsilon_{km} \quad (13)$$

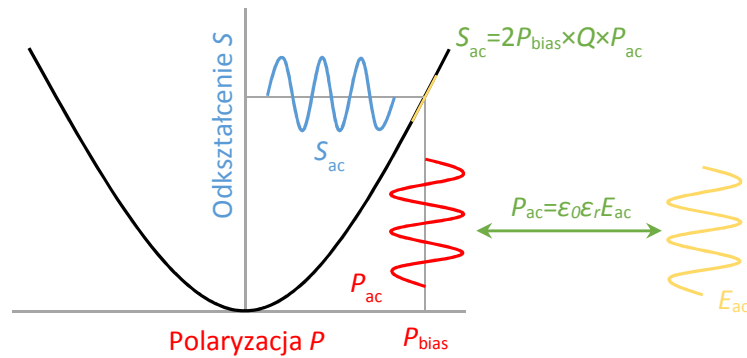
gdzie:

ε_{ij} – przenikalność elektryczna,

$i, j, k, l = 1, 2, 3$,

$m = 1, 2, 3$.

Powyższe równanie (13) oznacza, że współczynnik piezoelektryczny pochodzi z elektrostrykcji, polaryzacji spontanicznej oraz dielektrycznej odpowiedzi materiału [60].



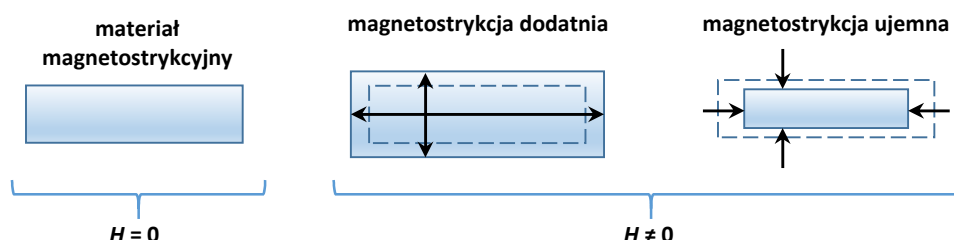
Rys. 18. Zależność pomiędzy elektrostrycją, a efektem piezoelektrycznym [60].

Na Rys. 18 przedstawiono zależność pomiędzy elektrostrycją i efektem piezoelektrycznym. Ze względu na dużą wartość polaryzacji spontanicznej (na Rys. 18 oznaczonej jako P_{bias}) zmienne pole elektryczne może indukować odkształcenie S o takiej samej częstotliwości co pole elektryczne.

Elektrostrykcja jest zjawiskiem, które może występować we wszystkich substancjach, jak również w szklach i cieczach, zwykle jest jednak niezmiernie słaba (np. w szkle pole E o natężeniu 10^4 V/m powoduje zmianę długości mniejszą niż 10 Å/m) [56, 60]. W pracy [60] Li i współautorzy opisali szeroko zagadnienie elektrostrykcji oraz metody wyznaczania współczynników elektrostrykcyjnych.

Gdy do materiału ferromagnetycznego przyłoży się zewnętrzne pole magnetyczne, ulegnie on podobnemu efektowi nazwanemu magnetostrykcją. Magnetostrykcja – zjawisko polegające na zmianie kształtu i wymiarów ciała przy magnesowaniu. Jest bezpośrednim przejawem sił

działających w ferromagnetykach (nie występuje w diamagnetykach oraz paramagnetykach). Zmiany kształtu i wymiarów mogą być dodatnie, tzn. materiał powiększa swoje wymiary lub ujemne, kiedy wymiary materiału zmniejszają się (Rys. 19) [35, 61].



Rys. 19. Magnetostrykcja dodatnia oraz magnetostrykcja ujemna [62].

Zjawisko to zostało zaobserwowane po raz pierwszy przez J. Joule'a w 1842 roku (zaobserwował zmiany wymiarów w próbce niklu pod wpływem pola magnetycznego). Jego istnienie świadczy o obecności oddziaływania pomiędzy namagnesowaniem i naprężeniem kryształu. W materiałach ferromagnetycznych wraz z efektem magnetostrykcji występuje efekt odwrotnej magnetostrykcji (efekt Villariego), który polega na zmianie magnetyzacji materiału pod wpływem zmiany naprężeń wewnętrznych materiału. Zjawisko magnetostrykcji opisuje się na ogół w oparciu o fenomenologiczną teorię makroskopową opracowaną przez N. S. Akulova i R. Beckera [40]. Bardzo wnikliwie zjawisko magnetostrykcji opisał K. P. Biełow w swojej pracy [61].

Wyróżnia się dwa rodzaje magnetostrykcji [35]:

- a) magnetostrykcja liniowa – gdy obserwuje się zmianę jednego wymiaru,
- b) magnetostrykcja objętościowa – gdy obserwuje się zmianę wymiarów w trzech kierunkach.

Magnetostrykcja ilościowo określana jest przez stałą magnetostrykcji λ (podawany jest zazwyczaj dla stanu nasycenia, zawiera się w granicach $10^{-5} \div 10^{-6}$), która odpowiada względnej zmianie wymiarów [38, 47]:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = k_l B^2 \quad (14)$$

gdzie:

Δl – zmiana wymiaru linowego l magnetyka,

k_l – współczynnik proporcjonalności magnetostrykcji liniowej,

B – indukcja magnetyczna.

Znamienną cechą magnetostrykcji jest jej anizotropowość również w materiałach polikrystalicznych. Przy stałym kierunku pomiaru, lecz przy zmieniającym się kierunku namagnesowania, stała magnetostrykcji zmienia się regularnie. Drugą, ważną cechą magnetostrykcji jest jej niezmienność po zmianie znaku magnetyzacji [35]. Deformacje magnetostrykcyjne mogą być również wywołane poprzez ogrzanie substancji ferromagnetycznej. Jest to tzw. spontaniczna deformacja sieci.

Efekt magnetostrykcji w przemyśle elektrotechnicznym występuje często jako zjawisko niekorzystne, wywołujące falę akustyczną wokół maszyny elektrycznej, transformatora lub dławika indukcyjnego [63].

3.8. Efekt magnetoelektryczny

Teoria klasycznego elektromagnetyzmu to wielki sukces fizyki XIX wieku. H. Ørsted zauważył, że prąd elektryczny może odchyłać igłę kompasu. Następnie M. Faraday odkrył, że magnes przesuwany przez pętlę z drutu wywołuje w niej prąd elektryczny. J. C. Maxwell opisał sprzężenie pomiędzy elektrycznością i magnetyzmem w formie swoich słynnych równań [11].

W 1888 roku W. C. Röntgen [64] odkrył, że dielektryk poruszający się w polu elektrycznym ulega namagnesowaniu. Z kolei efekt odwrotny, czyli polaryzacja poruszającego się dielektryka w polu magnetycznym została udowodniona w 1905 roku przez H. A. Wilson [65]. W kilka lat po W. C. Röntgenie, a dokładnie w 1894 roku P. Curie w swojej pracy [66] przewidział możliwość istnienia wewnętrznego efektu magnetoelektrycznego (ME) w pewnych klasach symetrii kryształów. Termin „magnetoelektryczny” [67] został po raz pierwszy użyty przez P. Debye’a w 1926 roku [68].

W 1959 roku I. E. Dzyaloshinskii przewidział [69], z kolei D. N. Astrov w 1960 roku [70] obserwował w związku Cr_2O_3 ten rodzaj sprzężenia, które jest obecnie znane jako liniowy efekt magnetoelektryczny. Astrov sprawdził, że pole elektryczne wywołuje magnetyzację w tym związku. W 1961 roku Folen, Rado i Stalder [71–72] znaleźli odwrotny efekt w tym materiale. Indukowana polaryzacja elektryczna i magnetyzacja były, jak to przewidywano, liniowo proporcjonalne do zewnętrznego pola magnetycznego i elektrycznego [11].

Efekt magnetoelektryczny jest interesujący też ze względu na zastosowania technologiczne. Wood i Austin w 1974 roku w swojej pracy [73] zaproponowali obszary aplikacji:

- a) zmiany polaryzacji elektrycznej i własności elektrooptycznych polem magnetycznym,
- b) mikrofalowe rotatory Faradaya o małych stratach i wysokich przenikalnościach elektrycznych,

- c) wydajna generacja i modyfikowanie hybrydowych fal spinowo-elektromagnetycznych lub spinowo-akustycznych,
- d) czułe sensory interferencyjne dla nieodwracalnej propagacji światła (światło w materiale magnetoelektrycznym biegnące w kierunkach przeciwnych ma różne prędkości) [11].

Inne, techniczne zastosowania materiałów wykazujących efekt magnetoelektryczny przedstawiono w rozdziale 3.10.2 niniejszej pracy doktorskiej.

Efekt magnetoelektryczny (ME) jest definiowany jako indukowana polaryzacja elektryczna materiału w przyłożonym polu magnetycznym lub indukowane magnesowanie materiału w przyłożonym polu elektrycznym [68]. Współistnienie w obrębie jednego materiału dwóch różnych podukładów ferroicznych determinuje obecność zjawisk fizycznych charakterystycznych dla każdego z nich. Materiał cechujący się uporządkowaniem zarówno podukładu magnetycznego, jak i elektrycznego posiada właściwości magnetostrykcyjne, jak również i piezoelektryczne. Połączenie tych właściwości prowadzi do sprzężenia magnetoelektrycznego w materiale. W wyniku magnetostrykcji materiał doznaje naprężeń mechanicznych pod wpływem pola magnetycznego, co z kolei prowadzi do zmiany polaryzacji elektrycznej [74–75].

Efekt ME można opisać w kontekście termodynamiki, materiał jest wtedy rozpatrywany jako układ termodynamiczny, w którym energia swobodna F jest funkcją zewnętrznego pola elektrycznego E oraz zewnętrznego pola magnetycznego H [68]:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (15)$$

gdzie:

F_0 – czynnik niezależny od H, E, P^S, J^S ,

P^S – elektryczna polaryzacja spontaniczna,

J^S – spontaniczna magnetyzacja,

ε_0, μ_0 – odpowiednio: współczynnik przenikalności elektrycznej, współczynnik przenikalności magnetycznej,

ε, μ – odpowiednio: tensor względnej przenikalności elektrycznej, tensor względnej przenikalności magnetycznej,

α, β, γ – tensory określające sprzężenie magnetoelektryczne.

Pochodne powyższego równania (15) prowadzą do polaryzacji:

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (16)$$

oraz magnetyzacji:

$$\mu_0 M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (17)$$

gdzie:

M_i^S – spontaniczna magnetyzacja,

P_i^S – spontaniczna polaryzacja,

μ_{ij} – przenikalność magnetyczna,

ε_{ij} – przenikalność elektryczna.

Z powyższych równań (16) i (17) można wyznaczyć i -tą składową polaryzacji jako funkcję zewnętrznego pola magnetycznego H oraz i -tą składową magnetyzacji jako funkcję pola elektrycznego E . W ten sposób otrzymamy wzór na efekt magnetoelektryczny prosty (ME) – czyli indukcję polaryzacji elektrycznej P w wyniku działania pola magnetycznego H :

$$P_i = P_i^S + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \dots \quad (18)$$

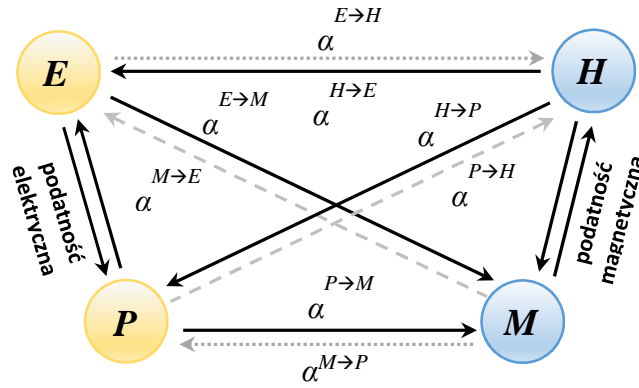
Otrzymamy również zależność opisującą efekt magnetoelektryczny odwrotny (EM) – czyli magnetyzację M w wyniku działania zewnętrznego pola elektrycznego E :

$$\mu_0 M_i = \mu_0 M_i^S + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (19)$$

Ze wzorów na efekt magnetoelektryczny prosty (ME) oraz na efekt magnetoelektryczny odwrotny (EM) wynika, że sprzężenie pomiędzy podukładem elektrycznym i magnetycznym w danym materiale określają tensory α , β , γ , przy czym tensor α określa tzw. liniowy efekt magnetoelektryczny, natomiast β , γ określają efekty wyższego rzędu. W jednofazowych materiałach polikrystalicznych wkład do polaryzacji elektrycznej (lub magnetyzacji) od poszczególnych ziaren jest uśredniany w objętości próbki, z kolei składowe tensorów α , β , γ we wzorze (18) oraz (19) przyjmują postać stałych współczynników charakterystycznych dla danego materiału. W przypadku materiałów kompozytowych występuje odmienny mechanizm

powstawania efektu ME. Dwufazowe układy stanowią złożenie fazy piezoelektrycznej i fazy magnetostrykcyjnej. Sprężenie magnetoelektryczne powstaje w wyniku oddziaływania pomiędzy poszczególnymi fazami, jednakże nie występuje w żadnej z faz z osobna [75].

Z powyższych wzorów można uzyskać współczynniki sprężenia magnetoelektrycznego. Zasadniczo istnieją dwa współczynniki i ich odwrotności opisujące efekt magnetoelektryczny. Współczynniki sprężenia dotyczą pola elektrycznego i magnetyzacji lub pola magnetycznego i polaryzacji. Ostatecznie dostarcza to osiem możliwości (Rys. 20).



Rys. 20. Zależności współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} pomiędzy polem elektrycznym, polem magnetycznym, polaryzacją elektryczną i polaryzacją magnetyczną [76].

Współczynnik magnetoelektrycznej polaryzacji:

$$\alpha_{ij}^P = \frac{dP_i}{dH_j} \quad (20)$$

gdzie:

α_{ij}^P – współczynnik magnetoelektrycznej polaryzacji.

Odpowiednikiem współczynnika magnetoelektrycznej polaryzacji jest współczynnik odwrotnego efektu magnetoelektrycznego:

$$\alpha_{ij}^M = \frac{\mu_0 dM_i}{dE_j} = \alpha_{ij}^P \quad (21)$$

Inną możliwością opisu sprężenia magnetoelektrycznego jest tzw. napięciowy współczynnik magnetoelektryczny ($\alpha_{ij}^E = \alpha_{ME}$), opisany równaniem:

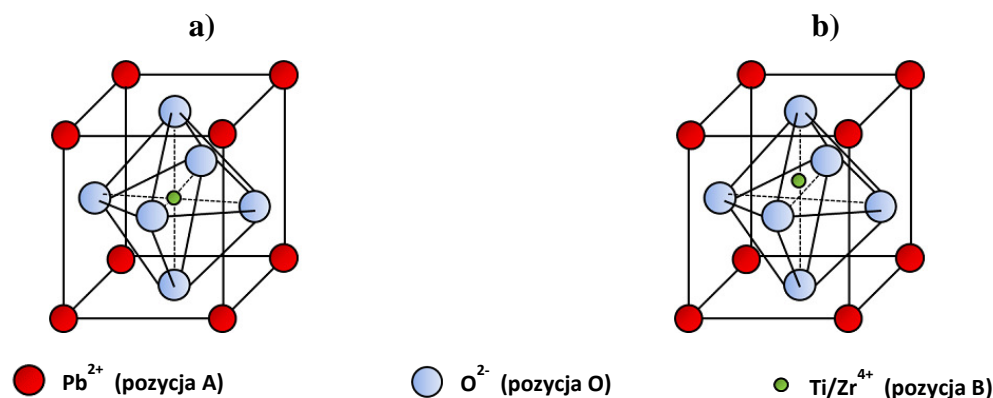
$$\alpha_{ij}^E = \frac{dE_i}{dH_j} \quad (22)$$

Metody pomiaru napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego zostały opisane w rozdziale 3.12.8, natomiast wyniki badań napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} otrzymanych materiałów przedstawiono w rozdziale 4.3.5 niniejszej pracy doktorskiej.

3.9. Materiały o strukturze typu perowskitu

3.9.1. Struktura perowskitu

Nazwa *perowskit* wywodzi się od rzadkiego minerału o właściwościach dielektrycznych o składzie CaTiO_3 , o strukturze regularnej (grupa przestrzenna $Pm\bar{3}m$, grupa punktowa $m\bar{3}m$), krystalizujący w wysokiej temperaturze oraz w podwyższonym ciśnieniu. Minerał ten został odkryty w górach Ural w 1839 roku przez geologa G. Rose'a z Petersburga. Rose nazwał odkryty minerał na cześć rosyjskiego mineraloga – hrabiego Lwa Perowskiego [54, 77].



Rys. 21. Komórka elementarna idealnego perowskitu: a) powyżej temperatury przemiany fazowej (T_C), b) poniżej temperatury przemiany fazowej (T_C) [78].

Idealna struktura perowskitu jest opisana ogólnym wzorem ABO_3 (Rys. 21). W ubiegłym wieku udokumentowano, że strukturę podobną do struktury CaTiO_3 ma ogromna liczba związków o składzie ABO_3 , gdzie A i B to atomy metali, O – atomy niemetalu (najczęściej tlenu). Materiały krystaliczne o tej strukturze tworzą rodzinę kryształów o strukturze typu perowskitu (TSP). Współcześnie materiały typu perowskitu są głównymi materiałami stosowanymi do produkcji elementów elektronicznych i elektrotechnicznych, w tym różnego rodzaju sensorów, przetworników elektromechanicznych, elektroakustycznych, elektrooptycznych, elementów pamięci. W materiałach o strukturze typu perowskitu w pewnych zakresach temperatury może występować stan piezoelektryczny, piroelektryczny, ferroelektryczny, antyferroelektryczny, paraelektryczny, ferromagnetyczny, paramagnetyczny. Można również spotkać ferromagnetyczne ferroelektryki, półprzewodnikowe ferroelektryki, ferroelektryczne nadprzewodniki,

półprzewodnikowe ferroelektryki o właściwościach rezystorowych (NTC-R) lub o właściwościach pozystorowych (PTC-R) [54].

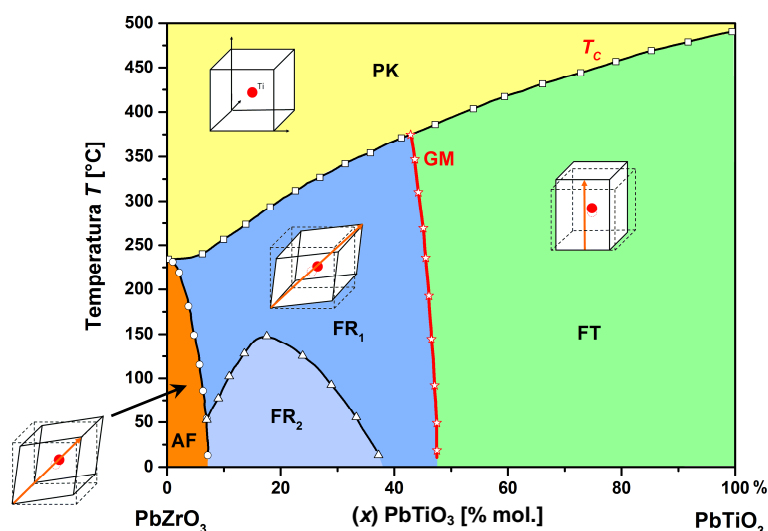
Najbardziej znanymi ceramicznymi materiałami o strukturze typu perowskitu są: tytanian baru (BaTiO_3), tytanian ołowiu (PbTiO_3), cyrkonian-tytanian ołowiu ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), cyrkonian-tytanian ołowiu domieszkowany lantanem (PLZT), niobian potasu (KNbO_3), niobian potasu domieszkowany sodem ($\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$) lub tantalum ($\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$) [58].

3.9.2. Ceramika typu PZT

Roztwór stały na bazie $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($0 < x < 1$) jest jednym z najlepiej znanych materiałów piezoelektrycznych z doskonałymi piezoelektrycznymi oraz mechanicznymi właściwościami. Bazą PZT są dwa składniki: cyrkonian ołowiu (PbZrO_3), który wykazuje właściwości antyferroelektryczne oraz tytanian ołowiu (PbTiO_3), który jest ferroelektrykiem. Ze względu na szeroki izomorfizm od wielu lat są wykorzystywane do różnorodnych zastosowań w nowoczesnej elektrotechnice i mikromechatronice pod postacią elektroceramicznych elementów i podzespołów. Ceramika typu PZT może być użyta do produkcji przetworników w formie polikrystalicznej, pod postacią dysków, cylindrów, płyt czy cienkich warstw [79–80]. PZT ma strukturę typu perowskitu (ABO_3), w której kationy Ti^{4+} i Zr^{4+} zajmują położenie B w sposób przypadkowy, natomiast kationy Pb^{2+} obsadzają pozycje A (Rys. 21).

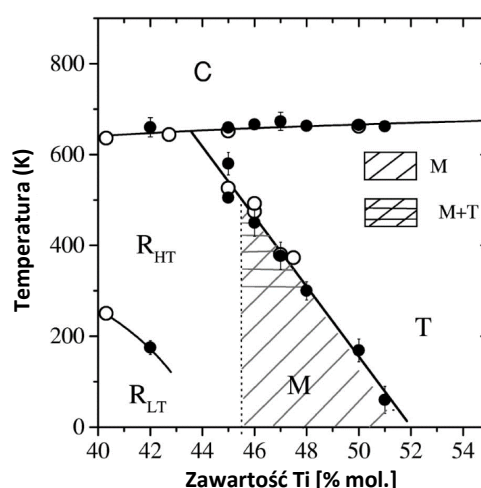
Na Rys. 22 przedstawiono diagram fazowy ceramiki PZT. Ze wzrostem stosunku Zr/Ti zmienia się struktura krystaliczna i związane z nią właściwości fizyczne.

1. W zakresie od 100/0 do 96/4 – ceramika PZT wykazuje właściwości antyferroelektryczne, nie wykazuje efektu piezoelektrycznego i ma symetrię układu ortorombowego ($Pba2$) – obszar AF.
2. W zakresie od 96/4 do 53/47 – ceramika PZT wykazuje właściwości ferroelektryczne, ma symetrię układu romboedrycznego ($R3c$ oraz $R3m$). Wyróżnia się tutaj fazę niskotemperaturową (FR_2) oraz fazę wysokotemperaturową (FR_1).
3. W zakresie od 53/47 do 0/100 – ceramika PZT wykazuje właściwości ferroelektryczne, ma symetrię układu tetragonalnego ($P4mm$) – obszar FT.
4. Między fazą tetragonalną a romboedryczną rozciąga się tzw. granica morfotropowa (GM) – 53/47 (punkt morfotropowy). Granica ta, jest obszarem dwufazowym, w którym obie fazy występują w jednakowej ilości.
5. Powyżej temperatury Curie (T_C) występuje faza paraelektryczna (PK) o symetrii układu regularnego ($Pm3m$) [54, 81–82].



Rys. 22. Diagram fazowy roztworu stałego $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ [81].

Składy PZT sąsiadujące z granicą morfotropową (GM) wykazują ekstremalne właściwości fizyczne, np. wysokie wartości większości parametrów (np. przenikalność elektryczna ϵ , współczynniki sprzężenia elektromechanicznego (k_{ij} , k_p), stałe piezoelektryczne d_{ij} , polaryzacja remanentna P_R) i maksymalną aktywność piezoelektryczną. W domieszkowanej ceramice PZT i w wieloskładnikowych roztworach stałych granica morfotropowa przechodzi w pewien obszar (zakres temperatur) nazwany obszarem morfotropowym (OM). Jego szerokość i jego położenie na diagramie fazowym zależy od składu bazowego i zawartości pozostałych składników roztworu stałego [81, 83].



Rys. 23. Diagram fazowy z obszaru morfotropowego ukazujący istnienie fazy jednoskośnej: C – faza regularna, R_{LT} – faza romboedryczna niskotemperaturowa, R_{HT} – faza romboedryczna wysokotemperaturowa, T – faza tetragonalna, M – faza jednoskośna, M+T – fazy M i T [86].

W 1999 roku B. Noheda i współautorzy opublikowali pracę [84], w której zauważyli obecność fazy jednoskośnej w obszarze morfotropowym w niskich temperaturach. W kolejnych

pracach [85–86] B. Noheda potwierdził obecność tej nowej fazy i zamieścił diagram fazowy ilustrujący fazę jednoskośną (M) o grupie przestrzennej (Cm) w obszarze morfotropowym (Rys. 23). Prace badawcze nad tym zagadnieniem trwają do dziś [np. 87].

W latach 50 ubiegłego wieku „czysta” ceramika PZT była intensywnie badana i stosowana w piezoelektronice. Obecnie podstawowy skład ceramiki PZT modyfikuje się różnego rodzaju domieszkami, co pozwala otrzymać elementy piezoceramiczne o lepszych parametrach użytkowych, np.: w postaci prostych tlenków (np. Nb_2O_5 , Mn_2O_3 , MgO , itd.), związków typu ABO_3 , roztworów stałych typu $A(B'B'')O_3$ lub $Pb(B',B'')O_3$. W ten sposób otrzymano przeszło 300 roztworów stałych, które w postaci ceramicznej znalazły zastosowanie jako różnego typu przetworniki elektroakustyczne.

W niniejszej rozprawie doktorskiej otrzymano wieloskładnikową ceramikę typu PZT, dlatego też w dalszej części pracy przedstawiono metody modyfikowania ceramiki PZT.

3.9.3. Modyfikowanie składu podstawowego ceramiki typu PZT

Poprzez wprowadzanie domieszek do podstawowego składu ceramiki $(1-x)PbZrO_3-xPbTiO_3$ otrzymuje się wieloskładnikowe roztwory stałe typu PZT, których struktura i właściwości elektrofizyczne zależą od (x), (y) i rodzaju jonów B' i B'' podstawianych w miejsce Ti (Zr). W ten sposób wzór ogólny takiego wieloskładnikowego roztworu stałego można zapisać w postaci [54]:

$$(x)PbTiO_3-(1-x-y)PbZrO_3-y\left(\sum_{i=1}^n Pb(B'_{1-\alpha}B''_{\alpha})O_3\right) \quad (23)$$

gdzie:

$n = 1, 2, 3$,

B' – najczęściej kationy Nb^{5+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} , W_{6+} ,

B'' – najczęściej kationy Li^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} ,

$\alpha = 1/2, 1/3, 1/4$ (w zależności od wartościowości B' , B''),

$y = 0,01 \div 0,05$ ułamek molowego.

Znanych jest kilka klasyfikacji sposobów modyfikowania ceramiki PZT [81]:

1. Klasyfikacja przedstawiona w pracy [88]:
 - a) podstawienia izowalencyjne,
 - b) dodatki ze skompensowaną walencyjnością,
 - c) dodatki wywołujące powstawanie wakansów w pozycjach A struktury typu perowskitu,
 - d) dodatki wywołujące powstawanie wakansów tlenowych.

2. Klasyfikacja przedstawiona w pracy [54]:
 - a) wartościowości domieszek rozmieszczających się w pozycjach kubooktaedrycznych (W_{DA}) są:
 - i. równe wartościowościom jonów podstawianych na tych pozycjach (W_A),
czyli $W_{DA} = W_A$,
 - ii. $W_{DA} > W_A$,
 - iii. $W_{DA} < W_A$.
 - b) wartościowości domieszek rozmieszczających się w pozycjach oktaedrycznych (W_{DB}) są:
 - i. równe wartościowościom jonów podstawianych na tych pozycjach (W_B),
czyli $W_{DB} = W_B$,
 - ii. $W_{DB} > W_B$,
 - iii. $W_{DB} < W_B$.
3. Klasyfikacja przedstawiona w pracy [89]:
 - a) domieszki homowalencyjne $W_{DA} = W_A$ i/lub $W_{DB} = W_B$,
 - b) domieszki heterowalencyjne $W_{DA} \neq W_A$ i/lub $W_{DB} \neq W_B$.
4. Klasyfikacja przedstawiona w pracy [58]:
 - a) modyfikowanie przez podstawianie kationów bazowych ($W_A = W_{DA}$ i/lub $W_B = W_{DB}$),
 - b) modyfikowanie przez domieszkowanie ($W_{DA} \neq W_A$ i/lub $W_{DB} \neq W_B$):
 - i. domieszki miękkie ($W_{DA} > W_A$ i/lub $W_{DB} > W_B$),
 - ii. domieszki twarde ($W_{DA} < W_A$ i/lub $W_{DB} < W_B$),
 - iii. inne domieszki:
 - domieszki średniotwarde,
 - domieszki zmiękcząco-utwardzające,
 - domieszki kompleksowe,
 - domieszki złożone,
 - domieszki o skompensowanej wartościowości,
 - domieszki stabilizujące.
5. Klasyfikacja przedstawiona w pracach [77, 90]:
 - a) domieszki tworzące układy trójskładnikowe,
 - b) domieszki tworzące układy czteroskładnikowe,
 - c) domieszki tworzące układy pięcioskładnikowe,

- d) domieszki tworzące układy wieloskładnikowe z wakansami.
- 6. Klasyfikacja przedstawiona w pracach [54, 91]:
 - a) domieszki zmniejszające rezystywność skrośną (ρ_v) ceramiki PZT o rząd wartości: Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Te^{3+} ,
 - b) domieszki zwiększające ρ_v o trzy rzędy wartości: La^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Th^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} ,
 - c) domieszki zwiększające ρ_v w przypadku małej koncentracji i zmniejszające ρ_v przy dużej koncentracji: M^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{4+} , $\text{U}^{4+, 6+}$.

Zaprezentowane powyżej klasyfikacje przyjmują różne kryteria podziału sposobów modyfikowania. Między tymi klasyfikacjami istnieją ścisłe relacje, ponieważ występują one również pomiędzy promieniami jonów zastępowanych i zastępujących, wartościowościami kationów zastępujących oraz obecnością i rodzajem wakansów w sieci krystalicznej, przewodnictwem elektrycznym i innymi właściwościami fizycznymi ceramiki PZT. Modyfikowanie składu chemicznego ceramiki PZT może wywoływać między innymi:

- a) zmiany struktury krystalicznej,
- b) zmiany mikrostruktury,
- c) zmiany przewodnictwa elektrycznego,
- d) zwiększenie lub zmniejszenie tarcia wewnętrznego,
- e) zwiększenie lub zmniejszenie zamocowania domen (ruchliwość ścian domenowych).

Za sprawą dosyć łatwej modyfikacji składu chemicznego ceramiki można sterować końcowymi właściwościami fizycznymi piezoceramiki PZT pod kątem potrzeb aplikacyjnych. Dzięki temu roztwór stały typu PZT jest jednym z nielicznych materiałów, na bazie którego można konstruować różnorodne urządzenia elektroniczne o funkcjonalnych parametrach pracy [81].

3.10. Multiferroiczne kompozyty magnetoelektryczne

Naturalne jednofazowe materiały multiferroiczne są bardzo rzadkie, a ich magnetoelektryczna odpowiedź jest relatywnie niska lub występuje w temperaturach zbyt niskich dla ich praktycznych możliwości aplikacyjnych. W 1972 roku J. Van Suchtelen w swojej pracy [92] zaproponował stworzenie dwufazowego kompozytu, składającego się z faz o różnych właściwościach. Od tego czasu zaczęto intensywne badania nad multiferroicznymi kompozytami dwufazowymi, które zawierają fazę ferroelektryczną oraz fazę ferro/ferrimagnetyczną. Materiały takie charakteryzują się dużo większym sprzężeniem magnetoelektrycznym powyżej temperatury

pokojuowej, co pozwala na ich aplikację w różnych rodzajach urządzeń elektronicznych. Nowością są nanostrukturalne cienkie warstwy kompozytowe bazujące na BaTiO_3 oraz CoFe_2O_4 przedstawione w pracy H. Zheng'a [93]. Badania na temat tych materiałów są obiecujące i stwarzają możliwości aplikacyjne w mikroelektronicznych urządzeniach [np. 94–95].

Wyróżnia się kompozyty magnetoelektryczne bazujące na:

- a) ferrytach i piezoelektrycznych ceramikach (np. PZT),
- b) magnetycznych stopach/metalach (np. Terfenol-D, Metglas) i piezoelektrycznych ceramikach,
- c) Terfenolu-D, piezoelektrycznych ceramikach oraz polimerach [96].

Sprężenie mechaniczno-elektryczno-magnetyczne w kompozytach wykazujących efekt magnetoelektryczny (ME) można zapisać w formie tensorowej [97]:

$$\begin{aligned} S_i &= s_{ij}T_j + d_{ki}E_k + q_{ki}H_k \\ D_k &= d_{ki}T_i + \varepsilon_{kn}E_n + \alpha_{kn}H_n \\ B_k &= q_{ki}T_i + \alpha_{kn}E_n + \mu_{kn}H_n \end{aligned} \quad (24)$$

gdzie:

S_i, T_j – odpowiednio: tensor naprężenia i tensor odkształcenia,

E_k, D_k, H_k, B_k – odpowiednio: wektor pola elektrycznego, wektor indukcji elektrycznej, wektor pola magnetycznego, wektor indukcji magnetycznej,

s_{ij}, d_{ki}, q_{ki} – odpowiednio: współczynnik odkształcenia, współczynnik piezoelektryczny, współczynnik piezomagnetyczny,

$\varepsilon_{kn}, \mu_{kn}, \alpha_{kn}$ – odpowiednio: przenikalność elektryczna, przenikalność magnetyczna, współczynnik magnetoelektryczny.

W przypadku piezoelektrycznej fazy (np. BaTiO_3 , PZT) $\alpha = 0$, z kolei w magnetycznej fazie (np. ferryt kobaltowy, ferryt nikłowy) $\alpha = 0$. Jednakże w materiale kompozytowym składającym się z tych faz efektywny współczynnik magnetoelektryczny $\alpha \neq 0$. Zależy on głównie od mikrostruktury kompozytu, związanej z właściwościami faz składowych, stężenia objętościowego poszczególnych faz, kształtu ziaren czy łączności faz [96].

3.10.1. Sposoby łączenia faz

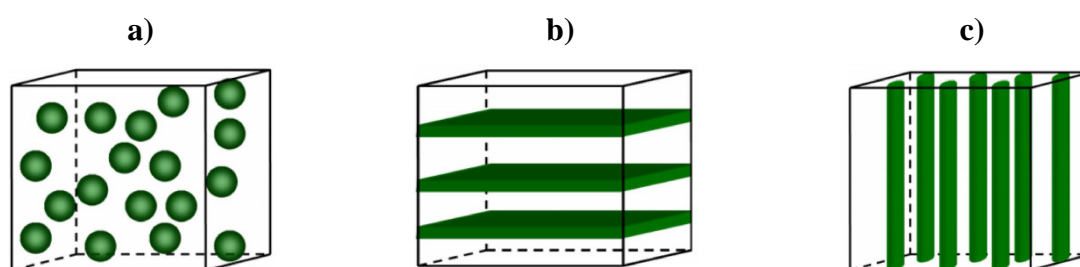
Własności kompozytu zależą od własności poszczególnych faz tworzących kompozyt, od stosunku ich objętości oraz sposobu wzajemnego połączenia faz. W 1978 roku R. E. Newnham [98] usystematyzował sposoby łączenia poszczególnych faz kompozytów. Każda z faz może być

połączona w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach (3), w dwu kierunkach (2), jednym kierunku (1) lub może się wcale nie łączyć (0). W dwufazowym kompozycie mamy dziesięć różnych sposobów łączenia faz: 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 2-3, 3-3. W ogólności dla układu n fazowego liczba możliwych sposobów łączenia faz wynosi [99]:

$$\frac{(n+3)!}{3!n!} \quad (25)$$

W ferroelektryczno-ferrimagnetycznych ceramicznych materiałach kompozytowych najczęstszymi sposobami łączenia poszczególnych faz są następujące typy połączeń (Rys. 24):

- typ łączenia faz 0-3 – składa się z piezoelektrycznych i magnetycznych ziaren ceramicznych,
- typ łączenia faz 2-2 – składa się z warstw piezoelektrycznych oraz magnetycznych,
- typ łączenia faz 1-3 – składa się z włókien jednej fazy osadzonej w osnowie innej fazy [99].



Rys. 24. Schematyczne połączenia faz w kompozytach: a) typ 0-3, b) typ 2-2, c) typ 1-3 [96].

W przypadku kompozytów magnetoelektrycznych fazę piezoelektryczną (ferroelektryczną) oznacza pierwsza cyfra, z kolei fazę magnetyczną oznacza druga cyfra w typie połączeń.

Na początku lat 90 ubiegłego wieku grupy badawcze ze Stanów Zjednoczonych [100], Rosji [101] i Indii [102] podjęły się badaniu kompozytów magnetoelektrycznych na bazie BaTiO_3 czy ceramiki typu PZT oraz ferrytów otrzymywanych za pomocą konwencjonalnych metod spiekania. Jednakże, wartości współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} były bardzo niskie. J. Ruy [103] w swojej pracy przedstawił wyniki, które pokazują, że temperatura spiekania ma znaczący wpływ na wartości α_{ME} .

W niniejszej pracy doktorskiej w otrzymanych materiałach zastosowano typ łączenia faz 0-3, gdzie fazą piezoelektryczną była ceramika typu PZT, z kolei fazą magnetyczną był ferryt niklowo-cynkowy. Zastosowany typ połączenia jest trudnym w uzyskaniu, zwłaszcza stosując konwencjonalne metody spiekania. Wiąże się to przede wszystkim z trudnością w uzyskaniu równomiernego rozłożenia ziaren składnika magnetycznego w osnowie składnika ferroelektrycznego.

3.10.2. Zastosowanie kompozytów magnetoelektrycznych oraz ich przyszłość

Dwufazowe magnetoelektryczne kompozyty powyżej temperatury pokojowej wykazują duży efekt magnetoelektryczny w porównaniu z jednofazowymi multiferroicznymi związkami. Dlatego też, tak ważne jest poszukiwanie nowych materiałów wykazujących właściwości adekwatne do różnorodnych zastosowań.

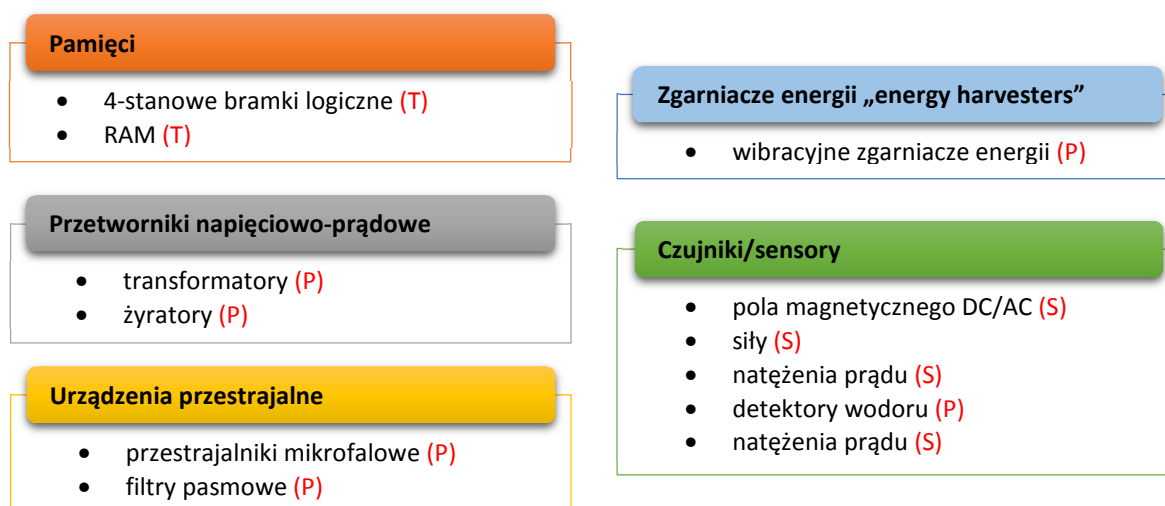
Materiały magnetoelektryczne są obecnie z powodzeniem stosowane m.in. jako źródło potencjalnych zastosowań na czujniki lub mierniki pola magnetycznego, elektrycznego, naprężeń, jako materiały na nośniki super gęstego zapisu i odczytu informacji, jako materiały służące do zgarniania energii drgań w środowisku i przekształcania jej w energię elektryczną, bądź do zamiany energii magnetycznej w elektryczną lub na odwrót, jako materiały do zastosowań medycznych i wielu innych [104–106].

Pomimo intensywnych badań nad ceramicznymi kompozytami wykazującymi efekt magnetoelektryczny (ME) nadal istnieje kilka kwestii wymagających rozwiązania w niedalekiej przyszłości.

1. Poprawienie procesu technologicznego prowadzącego do osiągnięcia dobrej dyspersji fazy ferrytowej w osnowie fazy ferroelektrycznej oraz otrzymanie materiału o dużej gęstości oraz unikanie dyfuzji międzyfazowych pomiędzy dwiema fazami składowymi.
2. Usprawnienie procesu spiekania kompozytów, poprzez zastosowanie np. iskrowego spiekania plazmowego (SPS) [107] lub spiekania na gorąco (HP) [108].
3. Pomimo wielu teoretycznych prac oraz wielu symulacji z zakresu mikromechatroniki, brak jest jednak prac dotyczących „zmęczenia” kompozytów ceramicznych pod wpływem pól polaryzujących, co jest szczególnie ważne technologicznie.
4. W przypadku laminatów warstwowych ważnym jest usprawnienie procesu spiekania fazy ferroelektrycznej i fazy magnetycznej z dobrym kontaktem powierzchniowym. Jednakże kluczowym czynnikiem jest uniknięcie reakcji/dyfuzji na styku tych dwóch faz. Z punktu widzenia aplikacyjnego ważne jest silne sprzężenie elektromagnetyczne pomiędzy warstwami. Lecz również laminaty ceramiczne z wysokimi wartościami przenikalności elektrycznej, ale ze słabym oddziaływaniem efektu ME są wysoce pożądane dla zastosowań w układach rezonansowych (układ kondensator-cewka).

5. Niektóre z prototypowych urządzeń mikrofalowych bazujących na laminatach magnetoelektrycznych wymagają dalszych badań i znalezienia możliwości aplikacyjnych w rzeczywistych systemach [96].

Poniżej (Rys. 25) przedstawiono przykładowe możliwości aplikacyjne materiałów magnetoelektrycznych.



Rys. 25. Główne możliwości aplikacyjne materiałów magnetoelektrycznych (T – rozważania teoretyczne, P – prototypy, S – urządzenia w sprzedaży) [109].

W przypadku kompozytów na bazie magnetycznych stopów czy nanostruktur, a zarazem dalszego kierunku ich badań oraz kwestii decydujących o ich przyszłości obszerny i wyczerpujący opis zamieścił C. W. Nan i jego współautorzy w pracy [96].

3.11. Ferroelektryczno-ferrimagnetyczne materiały na bazie PZT oraz ferrytów

W tym rozdziale skoncentrowano się na przeglądzie literatury na temat ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów na bazie PZT oraz ferrytów. Znajdują się tu dane literaturowe dotyczące tylko materiałów będących mieszaniną proszków ferroelektrycznych i magnetycznych w formie tzw. *bulk ceramics* (lub *particulate ceramics*), z tego względu, iż taka forma materiałów jest podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej. Analizując prace naukowe grup badawczych z całego świata (z ostatnich piętnastu lat) dotyczące tego zagadnienia można stwierdzić, iż naukowcy skupiają się głównie na składach ceramicznych typu PZT z obszaru morfotropowego (OM).

Poniżej przedstawiono kilka składów, które są najczęściej używane jako ferroelektryczna faza w dwufazowych materiałach ferroelektromagnetycznych:

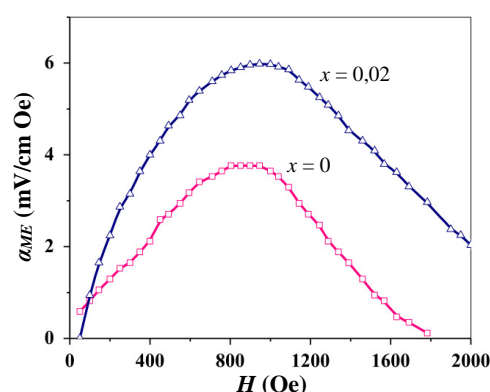
- a) $\text{PbZr}_{0,57}\text{Ti}_{0,43}\text{O}_3$ [110],
- b) $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ [111],
- c) $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ [112],
- d) $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ [113].

Według bazy *Web of Knowledge* bardzo popularnym w ciągu ostatnich lat był skład $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (17 artykułów). Praktycznie nie odnotowano poważniejszych prób modyfikowania podstawowego składu ceramiki PZT za pomocą różnych domieszek poprawiających właściwości piezoelektryczne w ferroelektromagnetycznych składach.

Zaobserwowano stosowanie ferrytów o różnych składach chemicznych. Poniżej przedstawiono niektóre z nich:

- a) ferryt kobaltowy – CoFe_2O_4 [114],
- b) ferryt kobaltowo-kadmowy – $\text{Co}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [115],
- c) ferryt niklowo-kadmowo-manganowy – $\text{Ni}_{0,93}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ [116],
- d) ferryt niklowo-kobaltowo-miedziowy – $\text{Ni}_{0,83}\text{Co}_{0,15}\text{Cu}_{0,02}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ [117],
- e) ferryt niklowo-cynkowy – $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [112].

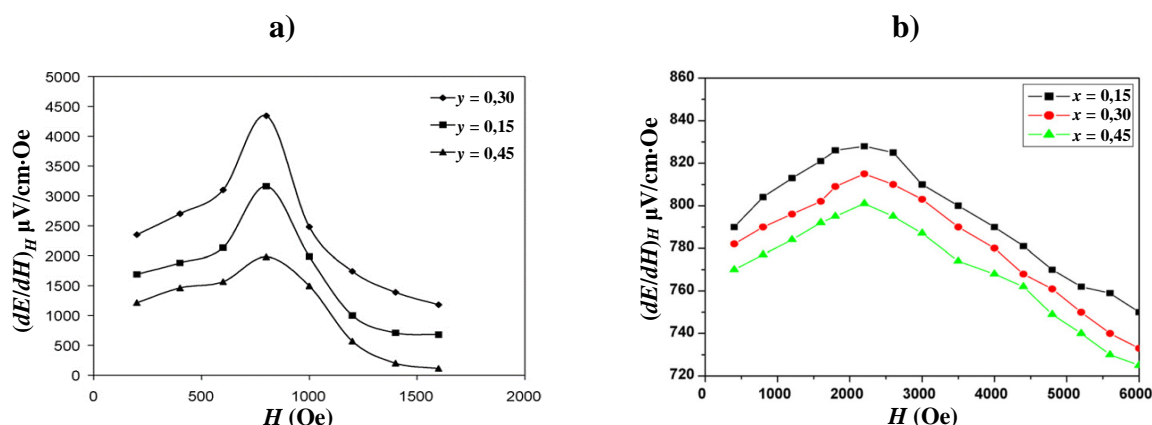
Grupy badawcze badają wpływ procentowych zawartości składnika magnetycznego w ferroelektryczno-ferrimagnetycznych kompozytowych składach na właściwości fizykochemiczne, elektryczne, magnetyczne i piezoelektryczne oraz napięciowy współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} .



Rys. 26. Zależność współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od natężenia stałego pola magnetycznego dla różnej ilości samaru (x) w składzie: $0,95\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Sm}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3-0,05\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, [118].

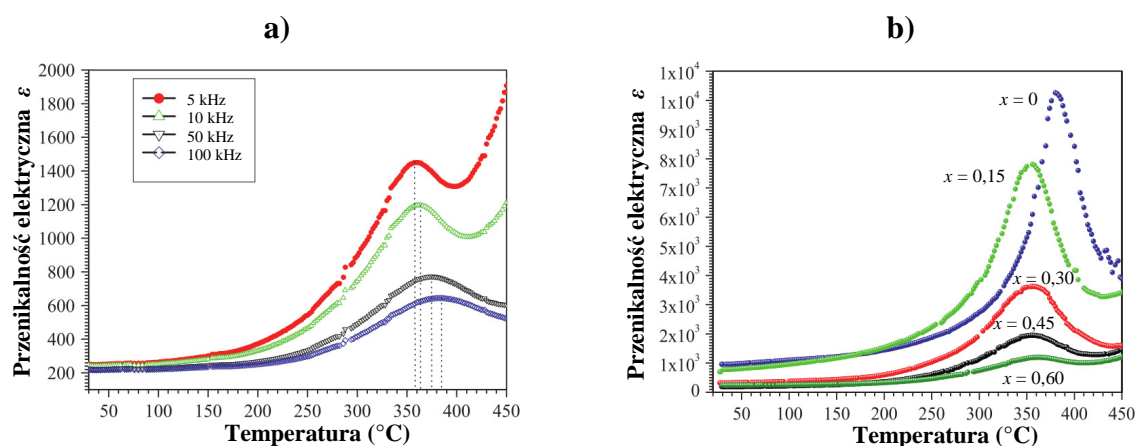
W pracy [118] modyfikowano skład typu PZT samarem (Rys. 26). Dodatek tego pierwiastka obniżył wartości strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$, podwyższył wartości przenikalności elektrycznej ϵ w temperaturze pokojowej, zwiększył wartość modułu piezoelektrycznego d_{33} oraz polaryzację resztkową P_R . We wspomnianej pracy faza ferroelektryczna stanowiła 95% wag.

ferroelektromagnetycznego materiału, z kolei faza magnetyczna opierała się na ferrytce niklowo-cynkowym ($\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$). W składzie domieszkowanym stwierdzono większe wartości współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} w porównaniu z niedomieszkowanym składem chemicznym (Rys. 26).



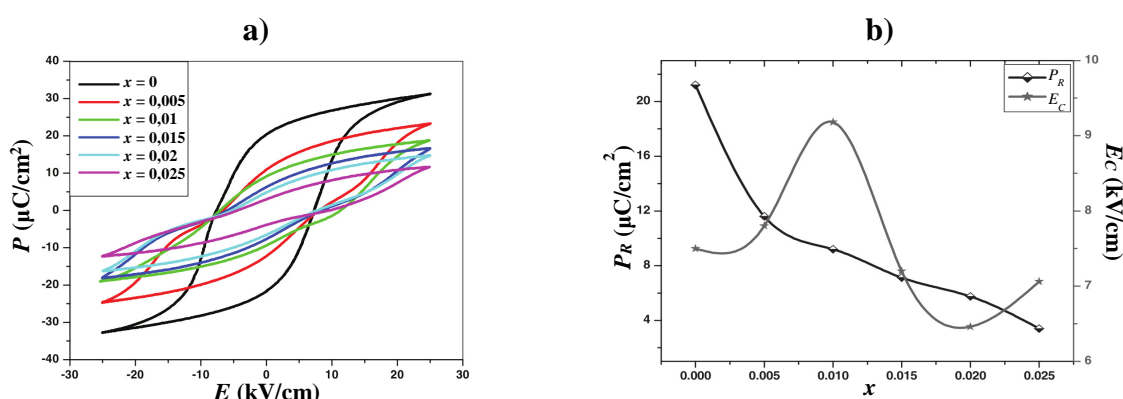
Rys. 27. a) Zależność $\alpha_{ME}(H)$ dla składu $(y)\text{Co}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-y)\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ [115], b) zależność $\alpha_{ME}(H)$ dla składu $(x)\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbZr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ [120].

Z kolei w pracy [115] bazującej na $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ oraz ferrytce $\text{Co}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ autorzy zbadali, że największe wartości napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} wykazuje skład z 30% zawartością ferrytu (Rys. 27a). Większa zawartość ferrytu powoduje obniżenie wartości α_{ME} , ma to związek z tym, iż ferryt posiada niższą rezystywność ρ , co prowadzi do „ścieżki przepływu” ładunku zgromadzonego w fazie ferroelektrycznej [119]. W przypadku składu opartego na ferrytce niklowo-kobaltowym ($\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$) oraz PZT o składzie chemicznym – $\text{PbZr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ autorzy [120] ustalili, iż największą wartość α_{ME} można osiągnąć przy zawartości ferrytu równej 15% wag. (Rys. 27b).



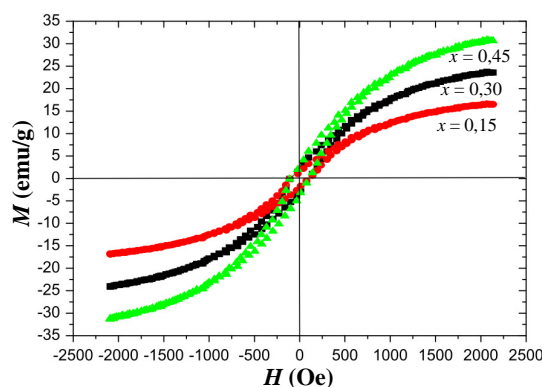
Rys. 28. a) Wpływ 60% wag. ferrytu w materiale $x\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ na przenikalność elektryczną ϵ , b) wpływ zawartości ferrytu (x) na przenikalność elektryczną ϵ [121].

We wszystkich pracach dotyczących ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów stwierdza się wraz ze wzrostem składnika magnetycznego obniżenie wartości przenikalności elektrycznej ϵ , przesunięcie temperatury T_C w stronę niższych temperatur oraz rozmycie przemiany fazowej z widoczną dyspersją (zachowanie relaksorowe) (Rys. 28a, b). Autorzy pracy [121] tłumaczą takie zachowanie poprzez dyfuzję jonów Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} w strukturę perowskitu fazy ferroelektrycznej, a dokładniej mówiąc, w pozycję B struktury typu ABO_3 w miejsce $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$. Zachowanie to jest również przypisywane polaryzacji Maxwella-Wagnera, ze względu na występujące dwie fazy o różnych wartościach przenikalności elektrycznej oraz wzajemne połączenie tych faz [122].



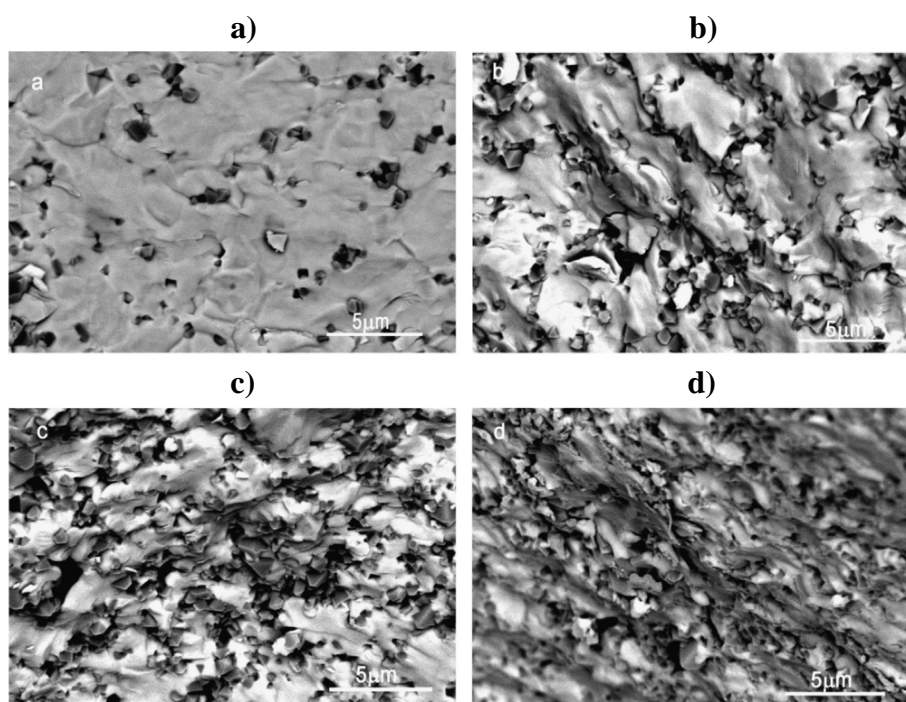
Rys. 29. a) Ferroelektryczne pętle histerezy dla składu $(1-x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3-(x)\text{Ni}_{0.80}\text{Zn}_{0.20}\text{Fe}_2\text{O}_4$, b) zależność polaryzacji resztkowej oraz pola koercji od ilości ferrytu (x) [123].

Analizując ferroelektryczne pętle histerezy można zauważyć, że pętla histerezy w składach ze zwiększającą się ilością ferrytu zmienia swój kształt, a co za tym idzie, zmieniają się poszczególne parametry – polaryzacja resztkowa P_R , pole koercji E_C czy polaryzacja maksymalna P_M – Rys. 29a, b [123]. Tłumaczy się to zakłóceniem uporządkowania dalekiego zasięgu elektrycznych dipoli, z powodu coraz większej ilości ferrytowych cząstek (o innej strukturze) osadzonych pomiędzy ferroelektrycznymi cząstkami.



Rys. 30. Magnetyczne pętle histerezy dla składów $(x)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ [124].

W przypadku analizy magnetycznych pętli histerezy w każdej pracy bazującej na ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałach autorzy stwierdzają, iż większa zawartość ferrytu powoduje większe wartości magnetyzacji nasycenia M_S . Tłumaczy się to tym, iż każde ziarno ferrytowe zachowuje się jak centrum magnetyzacji i suma wektorów tych centrów jest wynikiem wartości M_S . Im większa zawartość ferrytu w ferroelektromagnetycznym składzie, tym większa ilość ziaren ferrytowych, a tym samym skład wykazuje silniejsze właściwości magnetyczne. Na Rys. 30 przedstawiono przykładowe magnetyczne pętle histerezy otrzymane w pracy [124].



Rys. 31. Obrazy BSE składów $x\text{NZF}-(1-x)\text{PZT}$ przy różnej zawartości ferrytu (x):
a) $x = 10\%$, b) $x = 20\%$, c) $x = 30\%$, d) $x = 40\%$ [125].

Ilość fazy magnetycznej wpływa na mikrostrukturę materiałów. Na Rys. 31a-d przedstawiono obrazy mikrostruktury wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego pracującego w modzie tzw. elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *back-scattered electrons* – BSE). Obrazy BSE dotyczą składu bazującego na ceramice $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3$ oraz ferrycie niklowo-cynkowym o wzorze $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [125]. Mniejsze i ciemniejsze ziarna należą do ferrytu, z kolei większe i jaśniejsze należą do ceramiki typu PZT. Ziarna ferrytowe rozłożone są pomiędzy ziarnami ferroelektrycznymi w sposób przypadkowy. Mikrostruktura zmienia się wraz ze wzrostem ilości ferrytu – wzrasta ilość ziaren ferrytowych.

3.12. Przegląd metod badawczych stosowanych w analizie materiałów ceramicznych

3.12.1. Analiza termiczna i termograwimetryczna

Ideą analizy termicznej jest charakterystyka określonych cech materiałów w funkcji temperatury i czasu, przy założonym reżimie temperaturowym. Pod wpływem zmian temperatury (ogrzewanie lub chłodzenie) materiały zmieniają swe ciepło właściwe i mogą ulegać przemianom fazowym (np. zeszkleniu, odszkleniu, krystalizacji, topnieniu, sublimacji, parowaniu, wrzeniu, przemianom polimorficznym) lub/i przemianom chemicznym (reakcjom rozkładu, redukcji, utlenianiu) [126–127].

Można wyodrębnić metody analizy termicznej związane ze zmianą [128]: masy, temperatury, entalpii. W Tabeli 2 przedstawiono istniejące metody termoanalityczne.

Tabela 2. Metody termoanalityczne [128].

Nazwa	Skrót	Właściwości	Aparatura
analiza termograwimetryczna	TG	zmiana masy	termowaga
różnicowa termograwimetria	DTG	zmiana masy	termowaga
analiza wydzielonego gazu	EGA	detekcja gazu	analizator gazów
różnicowa analiza termiczna	DTA	ciepło wydzielone lub pochłaniane	aparatura do DTA
skaningowa kalorymetria różnicowa	DSC	ciepło wydzielone lub pochłaniane	różnicowe kalorymetry
miareczkowanie termometryczne	TT	pomiar zmian temperatury	kalorymetry

W niniejszej dysertacji do analizy termicznej otrzymanych proszków ceramicznych zostały użyte następujące metody: analiza termograwimetryczna (TG), różnicowa termograwimetria (DTG) oraz różnicowa analiza termiczna (DTA). Wyniki analizy termicznej oraz opis warunków pomiarowych przedstawiono w rozdziale 4.3.1.1.

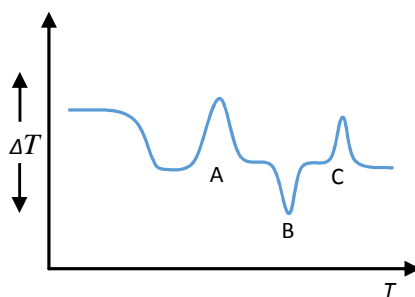
Termograwimetria (TG) jest najczęściej wykorzystywaną metodą analizy termicznej. W tej metodzie bada się masę substancji analizowanej jako funkcję zmian masy od temperatury T lub czasu t . Do pomiarów termograwimetrycznych stosowane są termowagi, które umożliwiają ciągły zapis masy próbki w procesie ogrzewania.

Na wykresach TG wyróżnia się dwa obszary:

- obszary *plateau*, w których nie zachodzi zmiana masy,
- obszary, w których obserwuje się zmiany masy na skutek wydzielania lotnych składników próbki.

Zamiast wykresów TG (lub wraz z nimi) często wykreśla się różnicowe krzywe termograwimetryczne (DTG) – będące pierwszą pochodną krzywej TG [128].

Różnicowa analiza termiczna (DTA) jest techniką, w której mierzy się różnicę między temperaturą badanej próbki oraz próbki odniesienia jako funkcję temperatury pieca, w którym umieszczone są próbki [128]. Temperatury obu próbek mierzone są zazwyczaj za pomocą termopar połączonych różnicowo. Wynikiem analizy jest wykres różnicy napięć (ΔT) termopar w obu próbkach w zależności od temperatury. Gdy temperatura badanej substancji jest wyższa od temperatury odniesienia próbki, oznacza to, że zachodzi reakcja egzotermiczna. Tymczasem wyższa temperatura próbki od jej temperatury odniesienia oznacza reakcję endotermiczną [127–128]. Typowy przykład wykresu DTA przedstawiono na Rys. 32.



Rys. 32. Przykład krzywej DTA: piki A, C – proces egzotermiczny, pik B – proces endotermiczny [128].

Dzięki technice DTA można uzyskać jakościowe dane na temat przemian w próbce spowodowanych ogrzewaniem. Różnicowa analiza termiczna stosowana jest z powodzeniem w chemii polimerów, metalurgii, mineralogii, w przemyśle ceramicznym czy przemyśle farmaceutycznym [128].

3.12.2. Analiza struktury krystalicznej

Dyfraktometria rentgenowska (XRD) jest techniką badawczą szeroko stosowaną w dziedzinie fizyki ciała stałego, krystalografii oraz badań materiałowych. Przez wiele lat była jednak techniką stosowaną głównie do badań związanych z określaniem struktur sieci krystalicznych, wyznaczaniem parametrów komórek elementarnych oraz stałych sieciowych.

Obecne zastosowanie dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD):

- identyfikacja substancji i odróżnianie substancji krystalicznych od amorficznych,
- jakościowa i ilościowa krystalograficzna analiza fazowa,
- wskaźnikowanie oraz określenie parametrów sieci krystalicznej,
- określanie wielkość kryształitów,
- badanie naprężeń wewnętrznych w kryształach i deformacji sieci krystalicznej,

- f) stopień krystalizacji,
- g) cienkie warstwy – preferowana orientacja,
- h) oznaczanie tekstury [129].

Metody badawcze dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) można podzielić:

1. Ze względu na wykorzystywane promieniowanie rentgenowskie:
 - a) polichromatyczne – metoda Lauego,
 - b) monochromatyczne – metoda obracanego kryształu, metoda proszkowa Debey’a-Scherrera-Hulla (DSH).
2. Ze względu na rodzaj badanego materiału:
 - a) monokryształ – metoda Lauego, metoda obracanego kryształu, metody dyfraktometryczne (dyfraktometr czteroosiowy),
 - b) polikryształ – metoda proszkowa DSH, metody dyfraktometryczne (dyfraktometr dwuosiowy).

Aby uzyskać wyniki najwyższej jakości należy przed wykonaniem badania dyfrakcyjnego postawić pytania, na które poszukuje się odpowiedzi. Jest to konieczne ze względu na zoptymalizowanie pomiaru. Inny typ pomiaru jest wymagany dla potrzeb identyfikacji faz, analizy ilościowej i określenia wielkości kryształitów, udokładnienia struktury czy określenia tekstury materiału. Dodatkowo, czas pomiaru zależy od zdolności dyfrakcyjnych próbki, jej ilości, jak również kształtu (np. w przypadku minerałów).

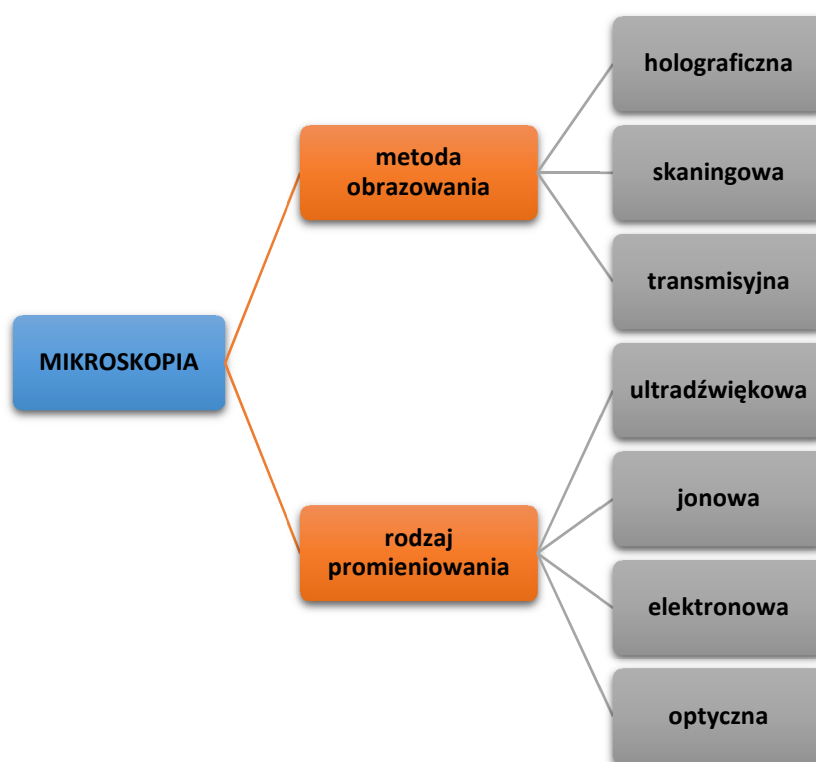
Identyfikacja faz polega na wykonaniu dyfraktogramu proszkowego o takiej jakości by refleksy o bardzo słabej intensywności były łatwo rozróżnialne. Im więcej jest zarejestrowanych refleksów o dobrej rozdzielczości tym identyfikacja badanej substancji jest łatwiejsza i dokładniejsza. Identyfikację fazową wykonuje się w oparciu o położenie refleksu i jego intensywność. Podczas identyfikacji fazowej należy zidentyfikować wszystkie refleksy. Analiza danych polega na porównaniu obrazów dyfraktometrycznych badanej próbki z obrazami jednofazowych materiałów wzorcowych uzyskanych drogą obliczeń teoretycznych lub badań doświadczalnych [130–133].

W niniejszej rozprawie doktorskiej badanymi materiałami były proszki polikrystaliczne, które badano za pomocą dyfraktometru firmy Philips X’Pert APD z lampą o anodzie miedzianej. Warunki pomiarowe przeprowadzonych badań strukturalnych przedstawiono w rozdziale 4.3.1.2 pracy doktorskiej.

3.12.3. Analiza mikrostruktury – mikroskop skaningowy SEM

W badaniach mikrostruktury i właściwości materii stosowanych jest wiele różnorodnych metod i technik obrazowania. Głównym celem tych metod – niezależnie od zastosowanego rozwiązania technicznego i narzędzia (począwszy od najprostszego szkła powiększającego do zaawansowanych mikroskopów elektronowych) jest uzyskanie powiększonego obrazu niewielkich obiektów. Wykorzystywanych jest wiele rodzajów mikroskopów w celu uzyskania informacji dotyczących kształtu, rozmiarów analizowanych próbek, składu pierwiastkowego, struktury krystalicznej, właściwości mechanicznych, elektrycznych bądź magnetycznych [134].

Na Rys. 33 przedstawiono podział mikroskopii według dwóch podstawowych kryteriów: stosowanego rodzaju promieniowania oraz metody obrazowania.



Rys. 33. Podstawowe typy mikroskopii – klasyfikacja pod względem metody obrazowania i rodzaju użytego promieniowania [134].

W dalszym opisie skupiono się na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM), gdyż taki mikroskop został użyty do badań otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów będących podstawą niniejszej dysertacji.

Idea budowy mikroskopu optycznego stała się również podstawą mikroskopii elektronowej, w której wiązka świetlna zastąpiona została wiązką elektronową. W wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem próbki generowane są różne sygnały (elektrony, fotony w zakresie od

podczerwieni przez światło widzialne, aż do promieniowania rentgenowskiego). Sygnały te mogą być użyte do obrazowania i uzyskiwania różnych typów charakterystyk próbek – takich jak morfologia powierzchni lub rozkład defektów krystalicznych [135–136].

Aby możliwe było uzyskanie obrazu, konieczne jest formowanie wiązki elektronów. Elektrony wiązki zderzając się z atomami, tracą energię kinetyczną i mogą być całkowicie zaabsorbowane, mogą spowodować emisję promieniowania lub ulec sprężystemu „odbiciu”, albo przeniknąć przez materiał. Stosunek liczby elektronów „odbitych”, zaabsorbowanych i przechodzących zależy od składu chemicznego i grubości preparatu. Elektrony, padające na próbkę, oddziałują z elektronami atomów próbki i powodują m.in. emisję: elektronów wtórnych, elektronów wstecznie rozproszonych, elektronów Augera, promieniowania rentgenowskiego, promieniowania fluorescencyjnego [135–136].

Specyficzną cechą obrazów SEM (o różnym powiększeniu od 50 do 500 000), szczególnie w kontraście elektronów wtórnych, jest ich „trójwymiarowy” charakter. Przyczyną tego zjawiska jest znaczna głębia ostrości obrazów skaningowych, co czyni go szczególnie przydatnym do badań fraktograficznych, czyli do badań topografii przełamów. Polegają one na obserwacji powierzchni obiektów utworzonych w wyniku działania naprężeń prowadzących do rozdzielenia materiału. Pozwala to poznać mechanizmy procesu pękania.

Ponadto mikroskopię SEM wykorzystuje się do:

- a) badań morfologii powierzchni (badanie jakości powierzchni powłok ochronnych, badanie uszkodzeń warstwy wierzchniej różnych elementów, do diagnozowania zniszczeń korozyjnych, ogniska i produkty korozji),
- b) badań struktury czyli budowy wewnętrznej tworzyw (określenie mikrostruktury stopów, badanie jakości warstwy nawęglonej czy naazotowanej).

W mikroskopii elektronowej istotnym jest, aby analizowany materiał był dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego. Próbkę przewodzącą analizuje się bez specjalnego przygotowania, odtłuszczając jedynie badaną powierzchnię. Na próbki nieprzewodzące naparowuje się w napyłarce próżniowej cienką warstwę węgla i/lub metali szlachetnych (Pt, Au, Pd, Ag, Cr). Warstwa ta spełnia rolę nie tylko przewodnika prądu elektrycznego, ale również zabezpiecza badany materiał przed wypalaniem przez wiązkę elektronów [135–140].

3.12.4. Mikroanaliza rentgenowska – EDS

Mikroanaliza rentgenowska jest chemiczną analizą bardzo małej objętości próbki (rzędu kilku mikrometrów sześciennych). Mikroanaliza jest oparta na emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego.

Zależnie od sposobu detekcji promieniowania rentgenowskiego rozróżnia się dwa rodzaje spektrometrów:

- a) spektrometr mierzący długość fal promieniowania rentgenowskiego - WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometer*),
- b) spektrometr mierzący dyspersję energii promieniowania rentgenowskiego – EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) [136].

Opisując mikroanalizę rentgenowską (*X-ray Microanalysis* – XMA lub *Electron Probe Microanalysis* – EPMA) należy zaznaczyć, iż jest to najłatwiejsza metoda analizy mikroobjętości ciał stałych, których preparatyka nie wymaga specjalnych technik. Minimalna wykrywalność pierwiastków wynosi zwykle poniżej 0,1% wag. przy precyzji w zakresie $1 \div 5\%$ badanego stężenia, natomiast względny błąd pomiaru jest rzędu 2% oznaczanego stężenia [136].

System EDS zwany również EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer* – *Spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego*) to system analityczny montowany na skaningowych mikroskopach elektronowych (SEM) oraz transmisyjnych mikroskopach elektronowych (TEM). Za pomocą spektrometru EDS można przeprowadzać następujące analizy: liniowy rozkład stężenia pierwiastków, mikroanalizę jakościową oraz ilościową, a także mapki (mappingi) rozkładu stężenia pierwiastków. Analizy te zostały szerzej opisane w pracy [136]. System EDS pozwala teoretycznie na identyfikację pierwiastków o liczbie atomowej Z większej od 3.

Podczas analizy EDS próbka bombardowana jest przez silnie zogniskowaną wiązkę elektronów, efektem czego wybijane są elektrony pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki. Puste miejsca po wybitych elektronach są zastępowane elektronami z wyższych orbitali. Podczas tego przejścia, emitowane jest promieniowanie rentgenowskie, charakterystyczne dla danego pierwiastka. Określanie długości fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pozwala ustalić rodzaj pierwiastków wchodzących w skład analizowanej próbki, tymczasem pomiar natężenia (wysokość pików) tego promieniowania – stężenie wykrytych pierwiastków wyrażone np. w % wagowych. Analiza składu chemicznego EDS pozwala wykrywać pierwiastki przy zawartości około $0,1 \div 0,5\%$ wag. oraz uzyskiwać wyniki ilościowe przy zastosowaniu odpowiedniej kalibracji [135, 141–142].

W celu otrzymania rozkładu pierwiastków w danym obszarze próbki przeprowadza się tzw. *mapping*. Do tej analizy również używa się systemu EDS, a zasada skanowania jest taka sama jak w przypadku tworzenia obrazu SEM. Efektem końcowym jest mapa – czyli zbiór plamek odpowiadających impulsom promieniowania rentgenowskiego. Stopień zagęszczenia plamek

odpowiada stężeniu danego pierwiastka w badanym mikroobszarze. Bardzo ważnym czynnikiem w analizie jest czas zbierania impulsów.

Głównymi zaletami mappingów są:

- a) wizualizacja przestrzennego rozkładu pierwiastków w analizowanym mikroobszarze,
- b) rozkład różnych pierwiastków w tym samym obszarze, co pomaga określić jakie fazy są obecne,
- c) zapis mappingów w postaci cyfrowych plików [143].

Mapping ma jednak także swoje wady – nie pozwala na wykrycie małych różnic w stężeniach, a także zbyt niskich stężeń (ze względu na tło – promieniowanie ciągłe) [136].

3.12.5. Analiza właściwości dielektrycznych/ferroelektrycznych

3.12.5.1. Przenikalność elektryczna oraz tangens kąta strat dielektrycznych

W materiale dielektrycznym zależność między natężeniem pola elektrycznego E , a indukcją elektryczną D wyraża się wzorem [27]:

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (26)$$

gdzie:

ε_0 – przenikalność elektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12}$ [F/m]),

ε_r – względna przenikalność elektryczna (w układzie SI jest bezwymiarowa).

Umieszczenie dielektryka między elektrodami kondensatora próżniowego o pojemności C_0 powoduje wzrost jego pojemności do wartości C_x , co można wyrazić wzorem:

$$\varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (27)$$

Z kolei:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (28)$$

gdzie:

S – pole powierzchni elektrod,

d – odległość między elektrodami.

Dla dielektryków izotropowych ε_r jest wielkością skalarną, która nie zależy od wartości i kierunku zewnętrznego pola elektrycznego E .

W spolaryzowanej ceramice ferroelektrycznej przenikalność elektryczna jest tensorem, a relacja pomiędzy indukcją D oraz polem elektrycznym E opisuje zależność:

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (29)$$

Praktyczne znaczenie mają składowe ε_{33} oraz ε_{31} [27].

Idealny kondensator przy rozładowaniu oddaje taką samą ilość energii, jaką otrzymał podczas ładowania. W każdym realnym kondensatorze występują jednak straty energii. W kondensatorach ferroelektrycznych można wyróżnić dwa główne rodzaje strat. Pierwsze są stratami na przepolaryzowanie zwane stratami „z histerezy”, które dominują w fazie ferroelektrycznej w temperaturach niższych od temperatury Curie (T_C). W miarę podwyższania temperatury rośnie przewodnictwo próbki i związane z nim straty. Ten rodzaj strat jest dominujący dla ferroelektryków w temperaturach wyższych od T_C (faza paraelektryczna) [27].

W kondensatorze bezstratnym prąd wyprzedza w fazie doprowadzone do niego napięcie o 90° . W kondensatorze rzeczywistym kąt ten jest mniejszy od 90° (kąt φ). Różnicę tych dwóch kątów nazywano kątem stratności δ .

Metody pomiaru przenikalności elektrycznej ε i tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$ materiałów dielektrycznych wybiera się w zależności od warunków eksploatacyjnych badanego materiału. Zakres pracy dielektryków mieści się w granicach od prądu stałego aż do częstotliwości radiowych [144].

W przypadku materiałów ferroelektrycznych, pomiary te, są znacznie trudniejsze aniżeli pomiary dielektryków liniowych. Powodem tego są bardzo wysokie wartości przenikalności elektrycznej ε i przewodnictwa elektrycznego σ , a także różnego rodzaju anomalne zależności tych parametrów od temperatury, ciśnienia czy amplitudy i częstotliwości pola pomiarowego [27].

Częstotliwości przy których przeprowadza się pomiary przenikalności elektrycznej i współczynnika strat dielektrycznych można podzielić następująco:

- a) bardzo małe (poniżej 20 Hz),
- b) akustyczne (20 Hz – 100 kHz),
- c) radiowe (100 kHz – 100 MHz),
- d) mikrofalowe (powyżej 100 MHz) [144].

Metody badań w powyższych zakresach można scharakteryzować w następujący sposób (szerszy opis metod znajduje się w pracach [27, 144]):

1. Pomiary w zakresie bardzo małych częstotliwości:
 - a) metoda stałoprądowa czasowej odpowiedzi (10^{-6} Hz – 0,01 Hz),
 - b) metoda zmiennoprądowa wartości chwilowej (10^{-4} – 0,1 Hz),
 - c) metody mostkowe (0,1 Hz – 10 Hz).
2. Pomiary w zakresie częstotliwości akustycznych:
 - a) metody mostkowe (mostki czteroramienne ze wszystkimi gałęziami biernymi oraz mostki transformatorowe),
 - b) metody napięciowo-prądowe.
3. Pomiary w zakresie częstotliwości radiowych:
 - a) metoda dostrojenia obwodu do rezonansu,
 - b) metoda rozstrojenia obwodu,
 - c) metoda oparta na mierniku dobroci.
4. Pomiary w zakresie częstotliwości mikrofalowych:
 - a) metoda rezonatora wnękowego.

Badanie przenikalności elektrycznej ε w ferroelektrykach przeprowadza się w relatywnie niskich polach elektrycznych. W fazie ferroelektrycznej materiału możliwe jest częściowe przesunięcie ścianek domenowych (nawet w niskich polach elektrycznych), co wiąże się ze zmianą jego polaryzacji poprzez zmianę polaryzacji spontanicznej w niewielkim obszarze. Stanowisko pomiarowe powinno między innymi zapewniać odpowiednią stabilizację temperatury badanej próbki, mieć znane wartości amplitudy i częstotliwości, posiadać możliwość pomiaru w dokładnie określonych orientacjach [27].

Analiza przenikalności elektrycznej ε oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ na otrzymanych próbkach będących podstawą niniejszej dysertacji przedstawiono w rozdziale 4.3.2.1. W poniższym rozdziale przedstawiono również opis stanowiska pomiarowego oraz warunki pomiarowe.

3.12.5.2. Ferroelektryczna pętla histerezy

Jak już wspomniano wcześniej – zmiana zwrotu polaryzacji spontanicznej \vec{P}_S w zewnętrznym polu elektrycznym stanowi podstawową właściwość większości znanych ferroelektryków. Badania procesów przepolaryzowania przeprowadza się w silnych polach elektrycznych (pole elektryczne wyższe od pola koercji materiału) [27]. Badania te, dostarczają wielu informacji dotyczących w szczególności powstawania i wzrostu domen (ruchu ścian

domenowych). Opis teoretyczny struktury domenowej ferroelektryków wraz z opisem procesu przepolaryzowania przedstawiono w rozdziale 3.3 niniejszej pracy doktorskiej.

Metody wyznaczania wartości polaryzacji spontanicznej \vec{P}_S można podzielić na dwie grupy:

1. Metody pozwalające na określenie wartości \vec{P}_S bez wprowadzania dużych zmian polaryzacji:
 - a) metody oparte na zjawisku piroelektrycznym,
 - b) elektrostrykcyjna metoda pomiaru polaryzacji.
2. Metody oparte na zjawisku przepolaryzowania:
 - a) metoda galwanometru,
 - b) metoda Sawyera-Towera,
 - c) metoda Diamanta,
 - d) metoda Krumina,
 - e) metoda całkowania numerycznego prądów impulsów przepolaryzacji.

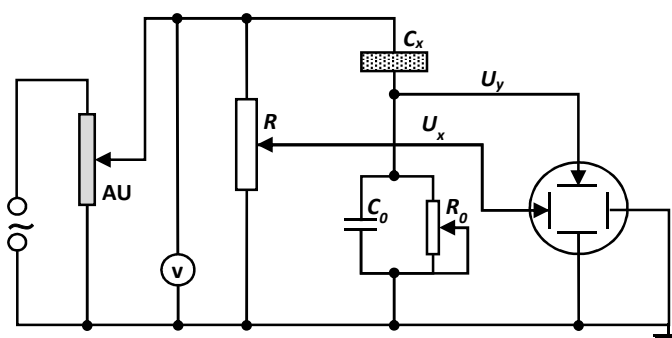
Metody badań procesów przepolaryzowania ferroelektryków można podzielić na trzy grupy:

1. Metody, w których pole przepolaryzowujące jest zmiennym polem sinusoidalnym:
 - a) całkujący układ Sawyera-Towera,
 - b) różniczkujący układ Diamanta.
2. Metody, w których pole przepolaryzowujące ma kształt prostokątny:
 - a) układ całkujący Krumina,
 - b) układ różniczkujący – Merza.
3. Metody badań wolnozmiennych (quasistatycznych), w których pole przepolaryzowujące ma kształt impulsów trójkątnych [23, 27, 32].

Aby całościowo poznać proces przepolaryzowania ferroelektryków, należy stosować wymienione metody równocześnie. Każdemu kształtowi impulsu napięcia przyłożonego do badanej próbki odpowiada właściwy impuls prądu, który jest „odpowiedzią próbki”. Informacje o właściwościach materiału otrzymuje się z kształtu impulsu prądu oraz z przesunięcia fazowego między prądem a napięciem. Najważniejszymi charakterystykami materiału ferroelektrycznego w silnych polach elektrycznych są temperaturowe zależności $P_S(T)$ lub polaryzacji resztkowej $P_R(T)$ i pola koercji $E_C(T)$ [27].

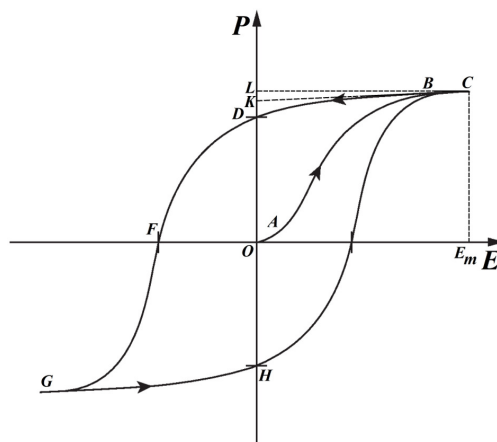
W niniejszej rozprawie doktorskiej do badań ferroelektrycznej pętli histerezy została użyta metoda, w której pole przepolaryzowujące było zmiennym polem sinusoidalnym. Stanowisko pomiarowe oparte było na całkującym układzie Sawyer’a-Tower’a.

Na Rys. 34 przedstawiono schemat ideowy układu Sawyer'a-Tower'a. Składa się on z dwóch dzielników napięć: oporowego R , z którego podawane jest sinusoidalnie zmienne napięcie U_x na poziome płytki odchyłania oscyloskopu oraz pojemnościowego dzielnika napięcia (C_0 , C_x), w którym znajduje się badana próbka. Dzielnik pojemnościowy zawiera bezstratny kondensator C_0 , z którego zbierane jest napięcie U_y na płytce Y oscyloskopu [27]. Liniowy kondensator wzorcowy $C_0 \gg C_x$ jest połączony szeregowo z C_x i dlatego spadek napięcia na C_0 jest proporcjonalny do polaryzacji P , natomiast odchylenie w kierunku poziomym X jest proporcjonalne do amplitudy natężenia pola elektrycznego E przyłożonego do próbki [23].



Rys. 34. Schemat ideowy układu Sawyer'a-Tower'a [27].

Na Rys. 35 przedstawiono przykładową pętlę histerezy określoną krzywą $CDFGHC$. Opis poszczególnych parametrów pętli histerezy opisano w rozdziale 3.3 niniejszej dysertacji.



Rys. 35. Zmiany polaryzacji ferroelektryków w funkcji natężenia pola elektrycznego [31].

3.12.5.3. Przewodnictwo elektryczne

Zjawisko przewodnictwa elektrycznego w dielektrykach jest konsekwencją ruchu nośników ładunku (mogą być zarówno aniony, jak i kationy lub elektrony) po ich powierzchni, jak również

i w objętości. Przewodnictwo prądu elektrycznego może zachodzić poprzez jeden rodzaj nośnika lub kilku równocześnie [145–146].

Przewodnictwo elektryczne w materiałach typu perowskitu ma złożony charakter elektronowo-jonowy.

Główne założenia przewodnictwa elektronowo-jonowego.

1. Znaczący wkład w przewodnictwo wnosi przemieszczanie się elektronów (dziur), a udział jonów (wakansów jonowych) w transporcie ładunku jest bardzo mały.
2. Przewodnictwo w kryształach i polikryształach zawierających defekty w dużej mierze ma charakter domieszkowy. Materiały ceramiczne o niskiej koncentracji defektów wykazują słabe przewodnictwo elektryczne ($\sigma_{DC} \approx 10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Przewodnictwo uzależnione jest od następujących defektów punktowych sieci krystalicznej:
 - a) mechanicznych (defekty Schottky'ego lub Frenkla),
 - b) chemicznych (zmiana jonów własnych jonami domieszek),
 - c) elektrycznych (anomalne ładunki w węzłach sieci krystalicznej).
3. W domieszkowanych materiałach typu perowskitu najbardziej prawdopodobnymi defektami punktowymi są wakanse kationowe (V_A) i anionowe wakanse tlenowe (V_O).
4. Podczas procesu spiekania ceramiki, na skutek silnej zależności zewnętrznego ciśnienia parcjalnego tlenu od temperatury (w zakresie około $T = 800^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$) następuje silna redukcja tlenu.
5. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego E powoduje zmiany ilości i wzajemnego stosunku V_A i V_O , jak również rozkład ich w objętości próbki, co z kolei prowadzi do zmiany wartości, a nawet typu przewodnictwa elektrycznego [12, 27, 147].

W badaniach przewodnictwa elektrycznego najczęściej przeprowadzanymi analizami są:

- a) zależność przewodnictwa od temperatury $\sigma(T)$,
- b) charakterystyka prądowo-napięciowa $I(U)$,
- c) rozkład potencjału między elektrodami i typu przewodnictwa materiału.

Jak wspomniano wcześniej, zjawisko przewodnictwa elektrycznego w dielektrykach wynika z ruchu nośników ładunku po ich powierzchni, jak i w całej objętości. Dlatego też, na przewodnictwo elektryczne składać się będzie przewodnictwo skrośne – charakteryzowane przez stałą materiałową ρ_v , nazywaną rezystywnością skrośną (właściwa oporność skrośna) oraz przewodnictwo powierzchniowe – charakteryzowane rezystywnością powierzchniową ρ_s [32, 146].

Rezystancja skrośna R_v opisywana jest wzorem:

$$R_v = \frac{U}{I_v} [\Omega] \quad (30)$$

gdzie:

U – napięcie prądu stałego doprowadzanego do przeciwległych powierzchni próbki [V],

I_v – natężenie prądu elektrycznego przepływającego na skroś próbki [A].

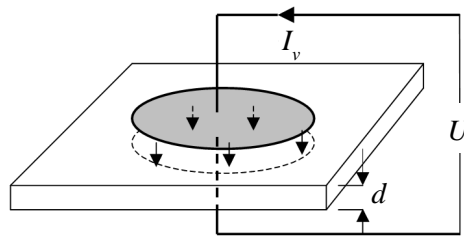
Rezystywność skrośna ρ_v (Rys. 36) (czyli rezystancja skrośna odwołana do wymiarów jednostkowych próbki) określona jest wzorem:

$$\rho_v = R_v \cdot \frac{S}{d} = \frac{U \cdot S}{I_v \cdot d} [\Omega \cdot \text{m}] \quad (31)$$

gdzie:

S – pole powierzchni elektrod,

d – grubość próbki.



Rys. 36. Zasada pomiaru rezystywności skrośnej w układzie dwuelektrodowym [146].

Rezystancja powierzchniowa R_s jest to stosunek napięcia prądu stałego U doprowadzonego do elektrod przylegających do jednej powierzchni próbki do natężenia prądu elektrycznego I_s płynącego pomiędzy tymi elektrodami [146]:

$$R_s = \frac{U}{I_s} [\Omega] \quad (32)$$

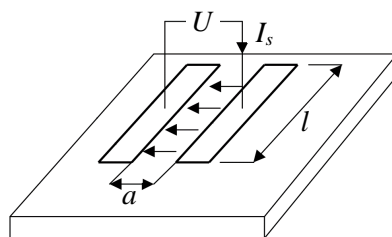
Rezystywność powierzchniowa ρ_s (Rys. 37) (czyli rezystancja powierzchniowa odwołana do wymiarów jednostkowych próbki) określona jest zależnością:

$$\rho_s = R_s \cdot \frac{l}{a} = \frac{U \cdot l}{I_s \cdot a} [\Omega \cdot \text{m}] \quad (33)$$

gdzie:

l – długość elektrod,

a – odległość między elektrodami.



Rys. 37. Zasada pomiaru rezystywności powierzchniowej w układzie dwuelektrodowym [146].

W celu określenia rezystywności materiałów dielektrycznych niezbędny jest pomiar rezystancji w bardzo szerokim zakresie (od 10^6 do $10^{18} \Omega$). Wyróżnia się następujące metody pomiaru:

1. metody techniczne.
2. metody mostkowe.
3. metody porównawcze.
4. metody ładowania kondensatora.
5. metody elektrometryczne.

Pierwsze trzy metody stosuje się do pomiaru rezystancji nieprzekraczających $10^{13} \Omega$, natomiast dwie pozostałe wykorzystuje się do pomiaru rezystancji wyższych niż $10^{13} \Omega$ [146].

W niniejszej rozprawie doktorskiej zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury $\sigma(T)$ na otrzymanych próbkach ceramicznych została wyznaczona na podstawie pomiarów rezystywności skrośnej ρ_v . Zastosowano metodę techniczną, polegającą na pomiarze natężenia prądu płynącego między elektrodami (przy stałym napięciu) w ustalonych temperaturach (w cyklu grzania). Najważniejszym czynnikiem podczas tej analizy jest stabilizacja temperatury, gdyż niestabilność temperatury powoduje zmianę polaryzacji i przepływu prądu piroelektrycznego, który sumuje się z prądem przewodnictwa [27].

Podstawową charakterystyką przewodnictwa elektrycznego jest zależność $\ln\sigma(1/T)$. Zgodnie z teorią pasmową ciała stałego nachylenie poszczególnych odcinków wykresu jest proporcjonalne do energii aktywacji E_a . Energia aktywacji E_a przyjmuje różną postać, zależną od typu defektów odpowiedzialnych za proces generacji nośników i ich transport [145].

Zależność przewodnictwa jonowego od temperatury ma postać:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (34)$$

gdzie:

E_a – energia aktywacji,

T – temperatura (w stopniach Kelwina),

k – stała Boltzmanna ($1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Opis stanowiska pomiarowego, warunków pomiarowych oraz wyniki analiz przewodnictwa stałoprądowego σ_{DC} przedstawiono w rozdziale 4.3.2.3 niniejszej dysertacji.

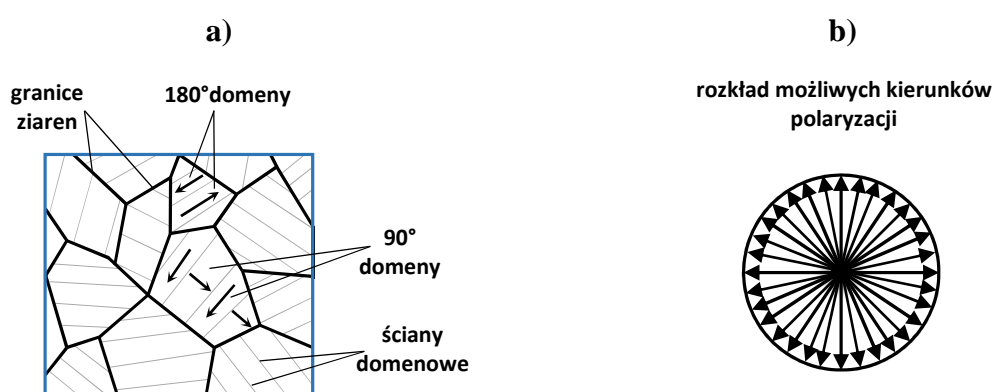
3.12.6. Analiza właściwości piezoelektrycznych

3.12.6.1. Proces polaryzowania

W celu wytworzenia makroskopowo piezoelektrycznych właściwości w materiale, ceramikę należy poddać procesowi polaryzowania. Polaryzowanie stanowi bardzo ważny etap procesu wytwarzania piezoceramiki. Wszystkie metody polaryzowania, ze względu na rodzaj czynników zewnętrznych wywołujących orientację domen ferroelektrycznych w ściśle określonym kierunku, można podzielić na:

- a) polaryzowanie pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego E ,
- b) polaryzowanie bez zewnętrznego pola elektrycznego E , lecz na drodze oddziaływania cieplnego (temperatury) i wpływu zewnętrznego naprężenia mechanicznego [12].

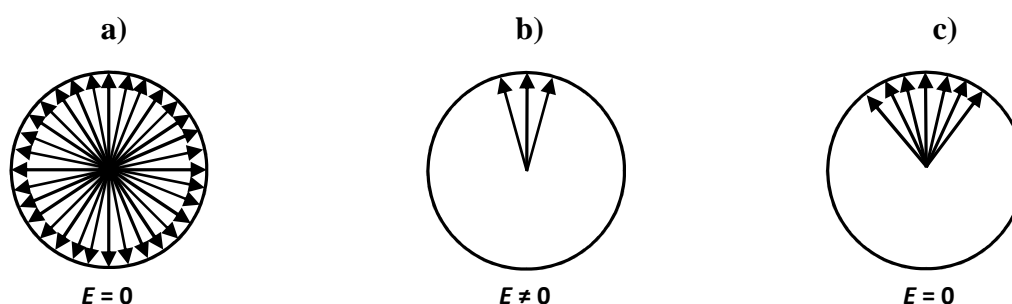
W dalszym opisie skupiono się na wyjaśnieniu metody polaryzowania pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego E , w związku z wykorzystaniem tej metody w metodyce badań materiałów będących podstawą niniejszej pracy doktorskiej.



Rys. 38. a) Mikrostruktura ferroelektrycznej ceramiki, b) rozkład możliwych kierunków polaryzacji [149].

W celu uzyskania pożądaných właściwości piezoelektrycznych ceramikę ferroelektryczną poddaje się aktywacji w stałym polu elektrycznym, tzn. przeprowadza się proces polaryzowania [149]. Pod pojęciem „polaryzowanie” należy rozumieć wytworzenie w ceramice makroskopowego stanu polarnego pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego.

W stanie niespolaryzowanym ferroelektryczna ceramika stanowi izotropową centrosymetryczną teksturę grupy punktowej ∞/∞ lub $\infty/\infty \cdot m$, ponieważ domeny w chaotycznie uporządkowanych i zorientowanych krystalitach są rozłożone swoimi osiami ($\vec{c} \parallel \vec{P}_S$) statystycznie równomiernie we wszystkich kierunkach (Rys. 38) [150]. Po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego następuje przebudowa struktury domenowej, która prowadzi do tego, że makroskopowo polarne osie domen ustawiają się wzdłuż możliwych kierunków wektora polaryzacji spontanicznej \vec{P}_S , które są najbardziej zbliżone do kierunku działania zewnętrznego pola elektrycznego (Rys. 39) [148].



Rys. 39. Orientacja ferroelektrycznych domen: a) przed polaryzowaniem, b) w trakcie polaryzowania, c) po polaryzowaniu.

Celem procesu polaryzowania ceramiki ferroelektrycznej jest otrzymanie stanu maksymalnego spolaryzowania oraz wysokiej stabilności parametrów piezoelektrycznych. W ostatnim czasie większy nacisk kładzie się na uzyskanie stabilności parametrów piezoelektrycznych polaryzowanej ceramiki niż na uzyskanie ich maksymalnych wartości [148].

Znanych jest wiele metod polaryzowania, różniących się rodzajem i wartością przykładanego do próbki pola polaryzującego, stosowanych temperatur, czasów polaryzowania, środowiska polaryzującego, itp. Nie każdą metodę polaryzowania można zastosować do wszystkich rodzajów materiałów piezoceramicznych [148].

Najbardziej znane metody polaryzowania:

- a) niskonapięciowa (wysokotemperaturowa) metoda polaryzowania,
- b) wysokonapięciowa (niskotemperaturowa) metoda polaryzowania,
- c) impulsowa metoda polaryzowania,
- d) metoda polaryzowania dwoma polami elektrycznymi,
- e) graniczna metoda polaryzowania,
- f) metoda ponownego polaryzowania po zestarzeniu ferroelektryka [148].

W niniejszej rozprawie doktorskiej zastosowano wysokonapięciową (niskotemperaturową) metodę polaryzowania otrzymanych próbek ceramicznych. Jest ona stosowana głównie do

polaryzowania ceramiki o wysokiej temperaturze przejścia fazowego. Metodą tą polaryzuje się próbki ceramiczne w temperaturach znacznie niższych niż temperatura Curie, dlatego w celu uzyskania przeorientowania jak największej liczby domen konieczne jest stosowanie wysokich pól elektrycznych.

Do próbki przykładana się silne pole polaryzujące (bliskie granicznemu) i wytrzymuje pod jego działaniem odpowiednio długi czas – od kilkudziesięciu minut do kilku godzin. Optymalne parametry procesu polaryzowania, czyli wartość natężenia pola polaryzującego E_{pol} , temperaturę polaryzowania T_{pol} i czas polaryzowania t_{pol} dobiera się w sposób doświadczalny. W procesie polaryzowania pole elektryczne przyłożone jest do próbki zarówno w czasie grzania, jak i chłodzenia [148].

Warunki procesu polaryzowania otrzymanych próbek ceramicznych zamieszczono w rozdziale 4.3.3 niniejszej pracy doktorskiej.

3.12.6.2. Metody badań efektu piezoelektrycznego

Właściwości piezoelektryczne najczęściej badane są w zmiennych polach elektrycznych, bądź pod wpływem naprężeń wytwarzanych przez generatory mechaniczne.

Metody badań efektu piezoelektrycznego można podzielić na dwie grupy:

1. Metody statyczne:
 - a) metoda porównawcza,
 - b) metoda bezpośredniego pomiaru odkształcenia.
2. Metody dynamiczne:
 - a) metody jakościowe,
 - b) metody ilościowe [27].

W celu wzbudzenia drgań rezonansowych próbkę piezoelektryczną pokrywa się z obydwu stron srebrnymi elektrodami, do których przykładana się zmienne napięcie, wymuszając tym samym drgania próbki. Drgania rezonansowe (najczęściej akustyczne) polegają na powstawaniu fali stojącej o wzorze [27]:

$$\lambda_n = \frac{2a}{n} \quad (35)$$

gdzie:

λ_n – długość fali rzędu n ,

n – rząd drgań harmoniczných,

a – rozmiar próbki, wzdłuż której rozkłada się rozpatrywana fala.

Częstotliwość tych drgań opisuje wzór:

$$f_n = \frac{v}{\lambda_n} \quad (36)$$

gdzie:

v – prędkość rozchodzenia się fali w materiale ($v = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$),

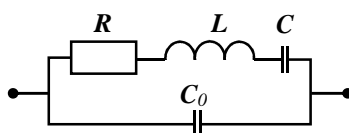
c – wypadkowy współczynnik sprężystości,

ρ – gęstość materiału.

Co z kolei daje ostateczny wzór na częstotliwość drgań:

$$f_n = \frac{n}{2a} \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (37)$$

Metoda rezonansu-antyrezonansu jest modyfikacją metody impedancji szeregowej. W metodzie tej przeprowadza się kolejno pomiar częstotliwości rezonansu, antyrezonansu oraz pierwszego overtenu. Gdyby badaną próbkę traktować jako szeregowo-równoległy obwód zastępczy (Rys. 40), to dla częstotliwości rezonansowej reaktancja układu zastępczego jest minimalna, natomiast dla częstotliwości antyrezonansowej maksymalna [27, 147].

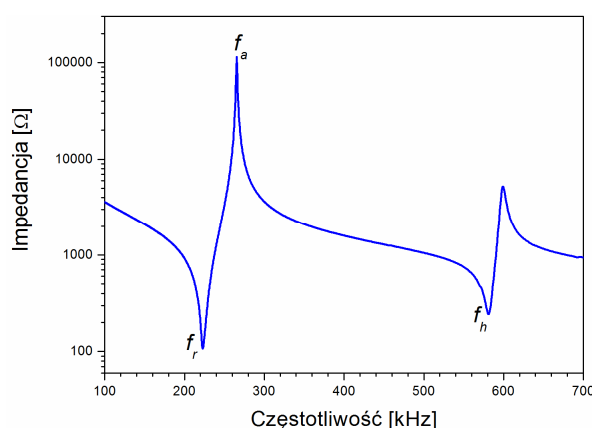


Rys. 40. Schemat obwody zastępczego próbki piezoelektrycznej (C_0 – pojemność próbki wynikająca z jej geometrii) [27].

Metoda ta, wymaga próbek o określonych kształtach (dysk lub pręt) i wielkościach oraz orientacji krystalograficznej [100]. Do ustalenia charakterystyk częstotliwościowych można użyć cyfrowego mostka RLC (np. QuadTech 1920 Precision LCR Meter) mającego szeroki zakres częstotliwości pomiarowych.

Zmierzone częstotliwości rezonansu, antyrezonansu i pierwszego overtenu pozwalają na obliczenie poszczególnych parametrów piezoelektrycznych, między innymi: współczynnika sprzężenia elektromechanicznego k_p , modułu d_{31} , prędkości propagacji fali akustycznej V_R czy dobroci mechanicznej Q_m .

Na Rys. 41 przedstawiono przykładową zależność impedancji od częstotliwości pola pomiarowego zmierzoną za pomocą cyfrowego mostka RLC.



Rys. 41. Zależność impedancji elektrycznej próbki piezoelektrycznej od częstotliwości, gdzie: f_r – rezonans, f_a – antyrezonans, f_h – overtone.

W niniejszej pracy doktorskiej badanie parametrów piezoelektrycznych zostało przeprowadzone metodą rezonansu-antyrezonansu, zaliczającą się do ilościowych metod dynamicznych. Opis stanowiska pomiarowego, parametry pomiarowe oraz obliczone wybrane parametry piezoelektryczne dla otrzymanych materiałów ceramicznych zostały przedstawione w rozdziale 4.3.3.2 pracy doktorskiej.

3.12.7. Analiza właściwości magnetycznych

Podstawowymi wielkościami charakteryzującymi właściwości magnetyczne materiału są magnetyzacja M oraz podatność magnetyczna χ .

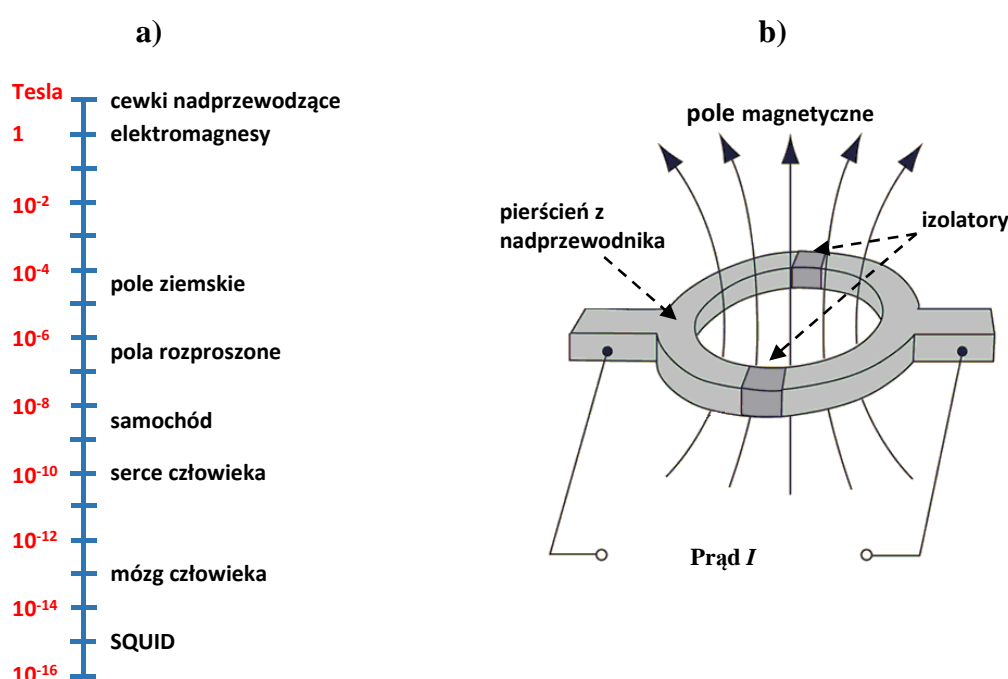
Do pomiaru podatności magnetycznej χ oraz magnetyzacji M używa się zazwyczaj dwóch metod badawczych.

1. Metoda klasyczna – pomiar siły, z jaką niejednorodne pole magnetyczne działa na badaną substancję. Urządzenia tego typu to wagi magnetyczne Faraday’a lub Guy’a.
2. Metody indukcyjne – rejestrujące napięcie indukowane przez zmianę strumienia magnetycznego wywołaną ruchem próbki, ruchem cewki detekcyjnej lub zmiennym polem magnetycznym. Urządzenia tego typu to magnetometry lub podatnościomierze [151].

W niniejszej rozprawie doktorskiej do badań magnetycznych został użyty magnetometr SQUID MPMS-XL-7 firmy Quantum Design oraz magnetyczna waga Faraday’a. Nazwa SQUID jest skrótem od pełnej nazwy urządzenia: *Superconducting Quantum Interference Device*. *Superconducting* oznacza, że SQUID zbudowany jest z materiału nadprzewodzącego, czyli materiału, który ma zerowy opór elektryczny i może przewodzić prąd bez żadnych strat. Określenie *Quantum Interference* jest znacznie bardziej subtelne i wiąże się z fizyczną podstawą

działania SQUID-a. *Device* to po prostu urządzenie, przyrząd. SQUID to element elektroniczny, pozwalający mierzyć pole magnetyczne z dokładnością nieosiągalną dla innych czujników [152].

SQUID jest najczulszym detektorem momentów magnetycznych. Działa jako konwerter strumień-napięcie, umożliwiając badania słabych magnetyków oraz bardzo małych próbek, włącznie z materiałami biologicznymi i układami w skali nano. Ważnym podkreślenia jest fakt, że magnetometria SQUID'owa jest jedyną techniką pozwalającą na wyznaczenie magnetycznego momentu próbki w jednostkach absolutnych. Na Rys. 42a przedstawiono czułość elementu SQUID i jego przydatność do wykrywania pól magnetycznych. Natomiast na Rys. 42b widoczny jest schemat ideowy SQUID'a [151, 153].



Rys. 42. a) Źródła pól magnetycznych, ich natężenia oraz poziom detekcji SQUID'a [151], b) pierścień nadprzewodnika z dwoma izolującymi złączami: DC-SQUID [153].

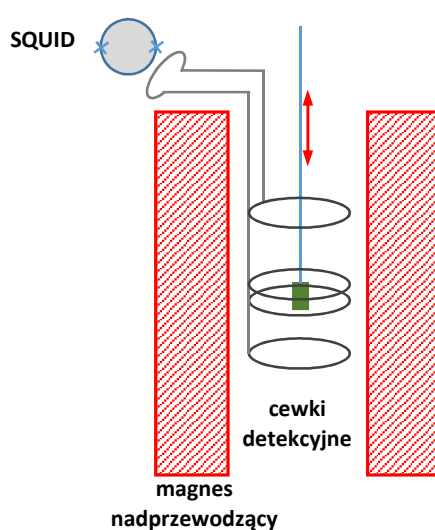
SQUID skonstruowany jest z drutu nadprzewodzącego złączonego w pierścień, a zatem działanie SQUID'a jest związane ze zjawiskiem nadprzewodnictwa wykrytym przez H. Kamerlingh Onnesa w 1911 roku. W dwóch miejscach obwód jest przerywany i rozdzielony cienką warstwą izolatora. W ten sposób powstają dwa złącza typu nadprzewodnik-izolator-nadprzewodnik, zwane złączami Josephson'a [151–152].

Działanie SQUID'a opiera się na zjawisku interferencji, analogicznym do interferencji światła. Interferencja zachodzi jednak nie pomiędzy dwoma wiązkami światła, ale pomiędzy funkcjami falowymi w dwóch nadprzewodzących połówkach pierścienia. Efekt w obu przypadkach jest podobny i to, czy interferencja jest konstruktywna, czy destruktywna, zależy od

wzajemnej fazy dwóch fal. Faza fali w urządzeniu jest związana z polem magnetycznym przechodzącym przez pętlę.

Spotykane są dwa typy magnetometru SQUID:

1. Pracujący w trybie stałoprądowym (DC), składa się z dwóch złączy Josephson'a umieszczonych po przeciwnych stronach pierścienia nadprzewodzącego.
2. Pracujący w trybie zmiennoprądowym (RF lub AC), w którym dodatkowo z obwodem nadprzewodzącym sprzężone jest indukcyjnie źródło prądu o częstotliwości radiowej [154–155].



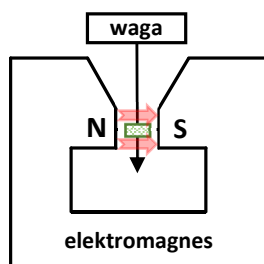
Rys. 43. Schemat magnetometru [151].

W magnetometrze oprócz elementu SQUID znajduje się również magnes nadprzewodzący wytwarzający jednorodne pole magnetyczne o natężeniu kilku tesli, współosiowy do magnesu układ nadprzewodzących cewek detekcyjnych oraz nadprzewodząca cewka ekranująca, która izoluje SQUID od fluktuacji pól zewnętrznych. Wszystkie elementy nadprzewodzące znajdują się w atmosferze ciekłego helu. Podczas pomiaru próbka przesuwana lub drga w nadprzewodzących cewkach detekcyjnych w jednorodnym polu magnetycznym. Moment magnetyczny poruszającej się próbki indukuje w cewkach prąd. Cewki detekcyjne sprzężone są indukcyjnie ze SQUID'em, który mierzy indukowany moment. Następnie sygnał ze SQUID'a jest wzmacniany i mierzony przy pomocy elektroniki pracującej w temperaturze pokojowej (Rys. 43) [151].

Ponadto rozwinęła się cała dziedzina wykorzystania tych urządzeń w medycynie (magneto-kardiografii, magnetoencefalografii, onkologii) i w badaniach nieniszczących (np. mikropęknięć obryczy kół samolotowych i pociągów ekspresowych) [156].

Waga magnetyczna typu Faraday'a (Rys. 44) jest urządzeniem służącym również do pomiaru podatności magnetycznej ciał stałych i ciekłych. Zasada działania opiera się na pomiarze

siły działającej na próbkę zawieszoną w niejednorodnym polu magnetycznym. Dokładność ważenia wynosi 1 μg . Mechanizm wagi znajduje się w termostatowanej głowicy, co znacznie zmniejsza dryf temperaturowy. Do pomiaru w temperaturach wyższych od pokojowej używany jest piecyk, a do pomiaru w temperaturach niższych kriostat przepływowy. Urządzenie może być uruchomione z małą ilością ciekłego helu lub ciekłego azotu.



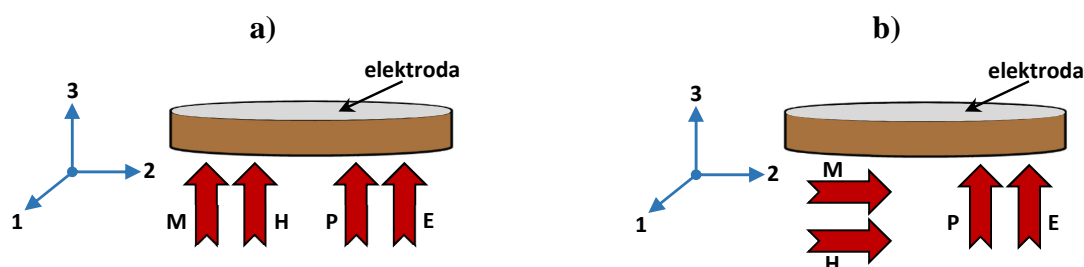
Rys. 44. Schemat ideowy wagi magnetycznej typu Faraday'a.

Użycie magnetycznej wagi Faraday'a w niniejszej pracy doktorskiej było konieczne z uwagi na przeprowadzanie badań magnetycznych w zakresie wysokich temperatur ΔT : $27^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$, na co techniczne możliwości magnetometru SQUID niestety nie pozwalały.

3.12.8. Analiza efektu magnetoelektrycznego

W zależności od kierunku podawania pola magnetycznego, pomiaru napięcia oraz kierunku polaryzacji próbki wyróżnia się (Rys. 45 a, b):

- podłużny współczynnik magnetoelektryczny (α_{33}) – pole magnetyczne podawane jest prostopadle do powierzchni próbki oraz pokrywa się z kierunkiem jej polaryzacji,
- poprzeczny współczynnik magnetoelektryczny (α_{31}) – pole magnetyczne podawane jest równoległe do powierzchni próbki, natomiast prostopadle do kierunku jej polaryzacji [76].



Rys. 45. Kierunek podawania pola magnetycznego: a) prostopadle do powierzchni próbki i kierunku polaryzacji, b) równoległe do powierzchni próbki i prostopadle do kierunku polaryzacji [76].

Do pomiaru współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} wykorzystuje się następujące metody:

- a) metodę statyczną [157–158],
- b) metodę quasistatyczną [159],
- c) metodę dynamiczną [160–161],
- d) impulsową metodę dynamiczną [162–163],
- e) pomiar za pomocą magnetometru SQUID [164–165].

Aby efektywnie przeprowadzić pomiary współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} próbki ceramiczne powinny być poddane procesowi polaryzowania (proces ten został opisany w rozdziale 3.12.6.1 niniejszej rozprawy doktorskiej). Polaryzowanie pozwala uzyskać bardziej efektywne oddziaływanie pomiędzy podukładem magnetycznym i elektrycznym. Podczas tego procesu istnieje jednak możliwość gromadzenia się ładunków na granicach ziaren. Zjawisko to wpływa na rozkład pola elektrycznego wewnątrz próbki, a więc także na wartość mierzonego sygnału [75, 158]. Niskie wartości α_{ME} mogą być wynikiem niskiej rezystywności ferromagnetycznej fazy w materiale, niskim stanem spolaryzowania próbki (spowodowanym złym połączeniem elektroda-ceramika lub wysokim prądem upływu) [109].

W niniejszej rozprawie doktorskiej do pomiaru napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} zastosowano metodę dynamiczną (schemat stanowiska pomiarowego, warunki pomiarowe oraz wyniki przedstawiono w rozdziale 4.3.5).

Metoda dynamiczna polega na wykorzystaniu superpozycji stałego (DC) oraz zmiennego (AC) pola magnetycznego. Ideą tej metody jest zapobieganie gromadzeniu się ładunku na granicach ziaren (czego w metodzie statycznej nie sposób uniknąć). Fundamentem tejże metody jest pomiar sygnału napięciowego powstałego w wyniku oddziaływania badanej próbki ze zmiennym polem magnetycznym.

Próbkę w kształcie dysku umieszcza się pomiędzy nabiegunnikami elektromagnesu, który generuje stałe pole magnetyczne o natężeniu H_{DC} . Sterowanie wartościami stałego pola magnetycznego zapewnia zasilacz, natomiast za wytworzenie zmiennego pola magnetycznego (AC) odpowiadają cewki Helmholtza. Wartość H_{AC} jest kontrolowana za pomocą zmiennego pola elektrycznego przepływającego przez cewki. Próbkę można ustawić równolegle, jak również i prostopadle do kierunku pola magnetycznego.

Badana próbka poddawana jest działaniu pola magnetycznego o natężeniu:

$$H_T = H_{DC} + H_{AC} \sin \omega t \quad (38)$$

Napięcie pomiędzy elektrodami próbki jest funkcją H_{DC} oraz H_{AC} określoną równaniem:

$$V_T = V_{ME} + H_{AC}(\alpha + 2\beta H_{DC}) \sin \omega t + \beta H_{AC}^2 \sin^2 \omega t + \dots \quad (39)$$

Wzmacniacz fazoczuły (lock-in) pozwala na oddzielenie z mierzonego sygnału V_T tylko i wyłącznie tą składową, która charakteryzuje się częstotliwością sygnału referencyjnego podawanego ze wzmacniacza fazoczułego – częstotliwość modulacji. Pozostałe składowe nie są wzmacniane.

Sygnał wyjściowy (V_{OUT}) ma amplitudę o wzorze:

$$V_{OUT} = H_{AC}(\alpha + 2\beta H_{DC} + \dots) \quad (40)$$

Ostatecznie wzór na współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} ma postać:

$$\alpha_{ME} = \frac{1}{d} \frac{V_{OUT}}{H_{AC}} \left[\frac{\text{mV}}{\text{cm} \cdot \text{Oe}} \right] \quad (41)$$

Za pomocą hallotronu przeprowadza się pomiar natężenia stałego pola magnetycznego (H_{DC}) umieszczonego w bliskiej odległości od próbki. Amplituda zmiennego pola magnetycznego (H_{AC}) wyznaczana jest na podstawie parametrów sygnału podawanego z generatora funkcyjnego.

Zastosowana metoda dynamiczna pozwala scharakteryzować możliwości aplikacyjne badanych materiałów, ponieważ aby wykorzystać konkretny materiał wykazujący efekt ME w urządzeniu elektronicznym konieczne jest poznanie wartości H_{DC} oraz częstotliwości f , dla której napięciowy współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} będzie miał maksymalną wartość [75, 109, 161].

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Projektowanie składów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych

Analizując aktualny stan wiedzy w zakresie ceramiki typu PZT do otrzymania materiałów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych postanowiono wybrać składy ferroelektryczne z obszaru morfotropowego (OM). Bazowe składy $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ z obszaru morfotropowego poddano domieszkowaniu w celu poprawienia ich elektrofizycznych właściwości. Badacze z całego świata zajmujący się analizowaniem ceramiki typu PZT podjęli się podobnych prób. Wyniki tych prób można znaleźć w wielu pracach [np. 166–172].

Tabela 3 przedstawia zestawienie wybranych domieszek na właściwości fizyczne i fizykochemiczne ceramiki PZT odnotowane w literaturze.

Tabela 3. Wpływ domieszek na właściwości ceramiki typu PZT [54].

Domieszka	Wpływ na właściwości
Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> – przesuwają obszar morfotropowy (OM) w stronę fazy romboedrycznej, – zwiększa ferroelektryczną twardość ceramiki, – zwiększa wartości k_p oraz Q_m.
Cr^{3+}	<ul style="list-style-type: none"> – powstrzymuje rozrost ziaren, – przesuwają obszar morfotropowy (OM) w stronę fazy tetragonalnej, – zwiększa rezystywność ρ, – zwiększa wartości k_p oraz Q_m, – zmniejsza straty dielektryczne $\text{tg}\delta$.
Bi^{3+}	<ul style="list-style-type: none"> – przesuwają obszar morfotropowy (OM) w stronę fazy tetragonalnej, – zmniejsza ferroelektryczną twardość ceramiki, – zwiększa rezystywność ρ, – zwiększa wartości k_p.
Ba^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> – przesuwają obszar morfotropowy (OM) w stronę fazy tetragonalnej, – zwiększa ferroelektryczną twardość ceramiki, – zwiększa wartości k_p oraz Q_m, – zmniejsza straty dielektryczne $\text{tg}\delta$.
Mn^{4+}	<ul style="list-style-type: none"> – zwiększa rezystywność ρ, – zwiększa wartości Q_m,
Nb^{5+}	<ul style="list-style-type: none"> – zwiększa rezystywność ρ,

W Tabeli 4 przedstawiono wzory chemiczne wybranych składów na bazie ceramicznych proszków typu PZT oraz ich oznaczenia skrótowe stosowane w dalszej części niniejszej pracy doktorskiej.

Tabela 4. Zestawienie wybranych składów ferroelektrycznych typu PZT.

Oznaczenie	Wzór chemiczny
P1	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49})\text{O}_3 + 0,2\% \text{ mol. Bi}_2\text{O}_3 + 0,03\% \text{ mol. Nb}_2\text{O}_5 + 0,06\% \text{ mol. MnO}_2$
P2	$(\text{Pb}_{0,84}\text{Ba}_{0,16})(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3 + 1,0\% \text{ mol. Nb}_2\text{O}_5$
P3	$(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_{0,46}\text{Ti}_{0,54})\text{O}_3 + 0,25\% \text{ mol. Cr}_2\text{O}_3$
P4	$(\text{Pb}_{0,94}\text{Ba}_{0,06})(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 + 0,12\% \text{ mol. MnO}_2 + 0,09\% \text{ mol. Cr}_2\text{O}_3$

Do otrzymania proszków ceramicznych typu PZT użyto następujących tlenków i węglików:

- tlenek ołowiu (II) – PbO (99,9%, POCH),
- tlenek cyrkonu (IV) – ZrO_2 (99,9%, Sigma-Aldrich),
- tlenek tytanu (IV) – TiO_2 (99,99%, POCH),
- tlenek chromu (III) – Cr_2O_3 (99,9%, Sigma-Aldrich),
- tlenek manganu (IV) – MnO_2 (90%, Sigma-Aldrich),
- tlenek niobu (V) – Nb_2O_5 (99,9%, Sigma-Aldrich),
- tlenek bizmutu (III) – Bi_2O_3 (99,9%, Sigma-Aldrich),
- węglan baru – BaCO_3 (99,99%, POCH),
- węglan strontu – SrCO_3 (99,9%, Sigma-Aldrich).

Projektując skład materiałów ceramicznych (kompozytów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych) wykazujących także właściwości magnetyczne wykorzystano w tym celu ferryt niklowo-cynkowy. Powodem tego wyboru była przede wszystkim dość wysoka rezystywność ρ [173], wysoka temperatura przemiany fazowej (zbliżona do obszaru temperatur przemian fazowych wybranych składów ferroelektrycznych) [50] oraz właściwości magnetyczne zaliczające ferryt do rodziny ferrytów miękkich (o niskim polu koercji H_C) [np. 174].

Do otrzymania ferrimagnetycznego proszku ferrytowego użyto prostych tlenków:

- tlenek niklu (II) – NiO (99%, Sigma-Aldrich),
- tlenek cynku – ZnO (99,9%, POCH),
- tlenek żelaza (III) – Fe_2O_3 (99%, Sigma-Aldrich).

Tabela 5 przedstawia wzór chemiczny zaprojektowanego ferrytu.

Tabela 5. Wybrany skład ferrimagnetyczny – ferryt.

Oznaczenie	Wzór chemiczny
ferryt	$\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Po przeprowadzeniu badań wstępnych zdecydowano, iż stosunek fazy ferroelektrycznej do fazy magnetycznej będzie wynosił 90% wag. do 10% wag. Podyktowane było to tym, iż większa zawartość składnika magnetycznego powodowała pogorszenie parametrów elektrycznych w tych materiałach (między innymi znaczne obniżenie rezystywności ρ , wzrost strat dielektrycznych $\tan\delta$, a także zwiększenie rozmycia przemiany fazowej (faza ferroelektryczna (FE)-faza paraelektryczna (PE)) i obniżenie maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej ϵ_m .

Poniżej (Tabela 6) zaprezentowano wzory chemiczne zaprojektowanych składów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów, w których 90% wag. stanowił proszek ferroiczny, a 10% wag. stanowił proszek magnetyczny oraz ich oznaczenia skrótowe.

Tabela 6. Zestawienie zaprojektowanych składów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych.

Oznaczenie	Wzór chemiczny
P1-F	90% wag. $[\text{Pb}(\text{Zr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49})\text{O}_3 + 0,2\% \text{ mol. Bi}_2\text{O}_3 + 0,03\% \text{ mol. Nb}_2\text{O}_5 + 0,06\% \text{ mol. MnO}_2]$ – 10% wag. $[\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4]$
P2-F	90% wag. $[(\text{Pb}_{0,84}\text{Ba}_{0,16})(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3 + 1,0\% \text{ mol. Nb}_2\text{O}_5]$ – 10% wag. $[\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4]$
P3-F	90% wag. $[(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_{0,46}\text{Ti}_{0,54})\text{O}_3 + 0,25\% \text{ mol. Cr}_2\text{O}_3]$ – 10% wag. $[\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4]$
P4-F	90% wag. $[(\text{Pb}_{0,94}\text{Ba}_{0,06})(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 + 0,12\% \text{ mol. MnO}_2 + 0,09\% \text{ mol. Cr}_2\text{O}_3]$ – 10% wag. $[\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4]$

4.2. Proces technologiczny

Przebieg procesu technologicznego, a w tym warunki otrzymywania materiałów ceramicznych, zastosowane techniki oraz metody technologiczne decydują o końcowych elektrofizycznych właściwościach tych materiałów oraz o ich parametrach użytkowych. W przypadku multiferroików staranność przygotowania i przeprowadzenia procesu technologicznego jest niezwykle istotna w związku z wysoką ich podatnością na obecność defektów strukturalnych (wakansów tlenowych i kationowych) tworzących się podczas spiekania próbek w wysokich temperaturach oraz długotrwałego ich działania. Dobór warunków technologicznych wywiera ogromny wpływ na procesy dyfuzyjne i kinetykę spiekania podczas stosowania wysokich temperatur w procesie technologicznym.

Proces technologiczny otrzymywania ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów (kompozytów) ceramicznych składał się z poniższych etapów.

1. Otrzymywanie proszków ceramicznych typu PZT.
2. Otrzymywanie proszku ferrytowego.
3. Otrzymywanie ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków ceramicznych.
4. Otrzymywanie ferroelektryczno-ferrimagnetycznych próbek ceramicznych.
5. Preparatyka próbek ceramicznych do badań.

W kolejnych podrozdziałach niniejszej pracy doktorskiej opisano powyższe etapy procesu technologicznego.

4.2.1. Otrzymywanie proszków ceramicznych typu PZT

Ferroelektryczne proszki ceramiczne typu PZT otrzymano metodą syntezy w fazie stałej.

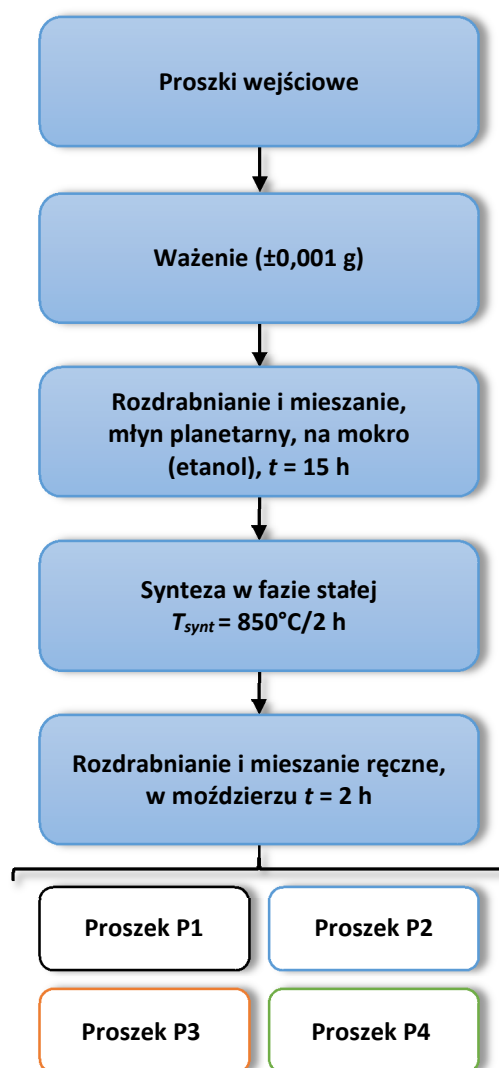
Pierwszym krokiem otrzymywania proszków ceramicznych typu PZT było ważenie prostych tlenków i węglanów (będących substratami wybranych składów). Proces ważenia odbywał na wadze analitycznej (z dokładnością do $\pm 0,001\text{g}$). W przypadku tlenku ołowiu (II) – PbO zastosowano nadwyżkę proszku w wysokości 5% wag., celem uniknięcia jego niedoboru po zakończonym procesie technologicznym. Ołów ulatnia się podczas syntezy w fazie stałej oraz podczas procesu spiekania w wysokiej temperaturze.

Zważone proszki poddano rozdrabnianiu i mieszaniu na mokro, w alkoholu etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (POCH, 96%), w młynie planetarnym (FRITSCH Pulverisette 6) przez czas $t = 15\text{ h}$, z prędkością 200 obrotów na minutę. Jako mielników użyto kulek cyrkonowo-itrowych o średnicy $d = 10\text{ mm}$ oraz $d = 5\text{ mm}$.

Po wysuszeniu i przesiewaniu przez sitko proszków poszczególnych składów typu PZT przystąpiono do kolejnego etapu technologicznego – syntezy w fazie stałej. W tym etapie z wymieszanego proszku formowano wypraski o średnicy $\phi = 23\text{ mm}$ w stalowej matrycy, następnie prasowano na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem $p = 100\text{ MPa}$.

Wypraski umieszczono w tyglach korundowych (w formie stosu), następnie tygle umieszczono w piecu komorowym (FCF 4/150 M). Proces syntezy w fazie stałej zachodził w temperaturze $T_{\text{synt}} = 850^\circ\text{C}$ przez $t_{\text{synt}} = 2\text{ h}$ (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 4^\circ\text{C/min}$). Wypraski po procesie syntezy umieszczano w moździerzach i rozdrabniano oraz mieszano je przez $t = 2\text{ h}$.

Schemat technologii otrzymywania ferroelektrycznych proszków ceramicznych typu PZT przedstawiono poniżej (Rys. 46). Etapy procesu technologicznego obejmujące prasowanie wyprasek oraz proces spiekania ferroicznych próbek ceramicznych typu PZT przeprowadzono w identycznych warunkach jak w przypadku ferroelektryczno-ferrimagnetycznych próbek ceramicznych (rozdział 4.2.4 niniejszej pracy doktorskiej).



Rys. 46. Schemat otrzymywania ferroelektrycznych proszków typu PZT.

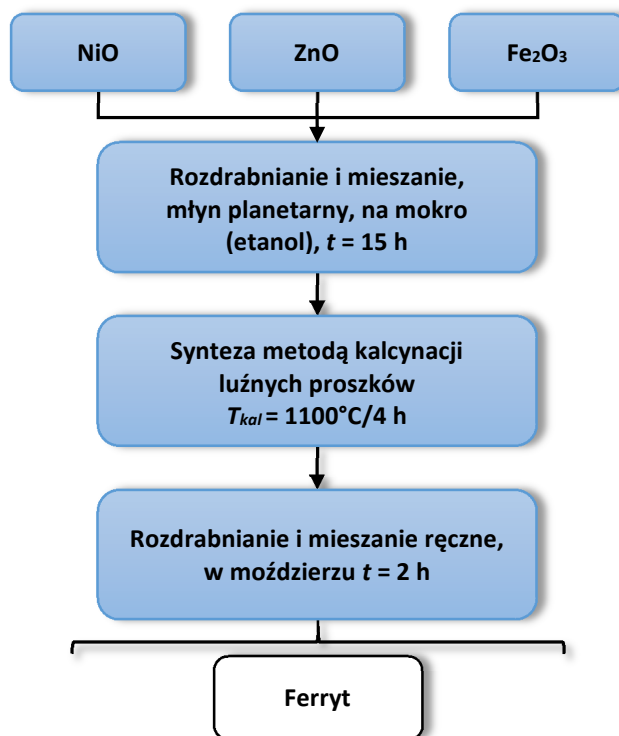
4.2.2. Otrzymywanie proszku ferrytowego

Materiałami wejściowymi użytymi do otrzymania proszku ferrytowego $\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$ były proste tlenki, tj. tlenek niklu (NiO), tlenek cynku (II) ZnO oraz tlenek żelaza (III) (Fe_2O_3). Odważone w sposób stechiometryczny proszki poddano procesowi mieszania i rozdrabniania na mokro, w alkoholu etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (POCH, 96%), w młynie planetarnym (FRITSCH Pulverisette 6) przez czas $t = 15$ h, z prędkością 200 obrotów na minutę. Mielnikami były kulki stalowe o średnicy $d = 10$ mm oraz $d = 5$ mm.

Po mieszanii i rozdrabnianiu proszek ferrytowy wysuszono, przesiano przez sitko i przesypało do tygla korundowego. Syntezę ferrytu niklowo-cynkowego ($\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$) przeprowadzono metodą kalcynacji luźnych proszków według reakcji:

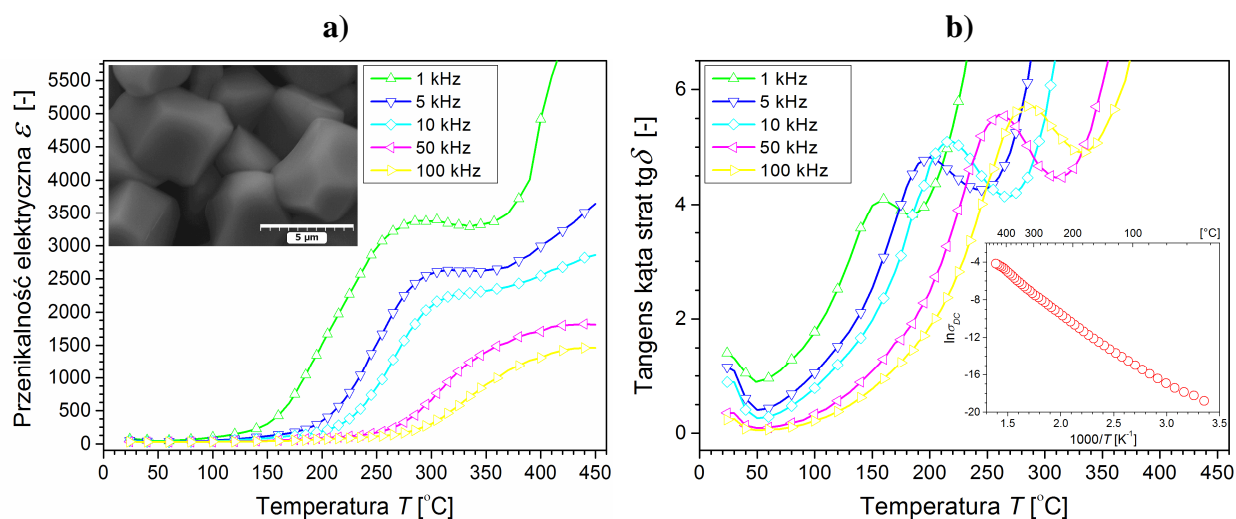


Proces kalcynacji zrealizowano w piecu komorowym (FCF 4/150 M), w temperaturze $T_{kal} = 1100^{\circ}\text{C}$, przez czas $t_{kal} = 4$ h (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Po tym procesie proszek ferrytowy rozdrabniano i mieszano w młynie planetarnym przez czas $t = 2$ h. Na Rys. 47 przedstawiono schemat procesu technologii otrzymywania proszku ferrytowego.



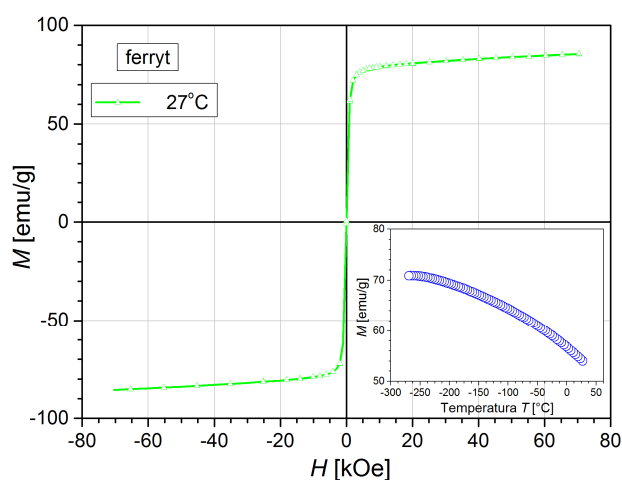
Rys. 47. Schemat otrzymywania ferrimagnetycznego proszku ferrytowego.

W celu określenia podstawowych właściwości ferrytu otrzymano próbki ceramiczne za pomocą spiekania swobodnego (FS). Proces spiekania przeprowadzono w temperaturze $T_{sp} = 1150^{\circ}\text{C}$ przez czas $t_{sp} = 2$ h (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



Rys. 48. a) Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ϵ' (wewnątrz – obraz SEM mikrostruktury), b) temperaturowe zależności tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (wewnątrz – zależność $\ln\sigma_{DC}(1000/T)$) dla otrzymanego ferrytu niklowo-cynkowego.

Otrzymany ferryt niklowo-cynkowy ($\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$) charakteryzuje się gęstością pozorną $\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$. Mikrostruktura odznacza się prawidłowo wykrystalizowanym ziarnem o dużej jednorodności. Ziarna ceramiczne mają charakterystyczny piramidalny kształt (lew górny róg na Rys. 48a). Analiza przenikalności elektrycznej ε wykazała dyspersję (Rys. 48a). Ferryt niklowo-cynkowy cechuje się dość wysokimi wartościami strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (w temperaturze pokojowej T_p $\text{tg}\delta = 1,41$ (dla częstotliwości pola pomiarowego $f = 1 \text{ kHz}$)) – Rys. 48b oraz rezystywnością ρ_{DC} wynoszącą w T_p $1,42 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{m}$. Wykres zależności $\ln \sigma_{DC}(1000/T)$ przedstawiony jest w prawym dolnym rogu na Rys. 48b.



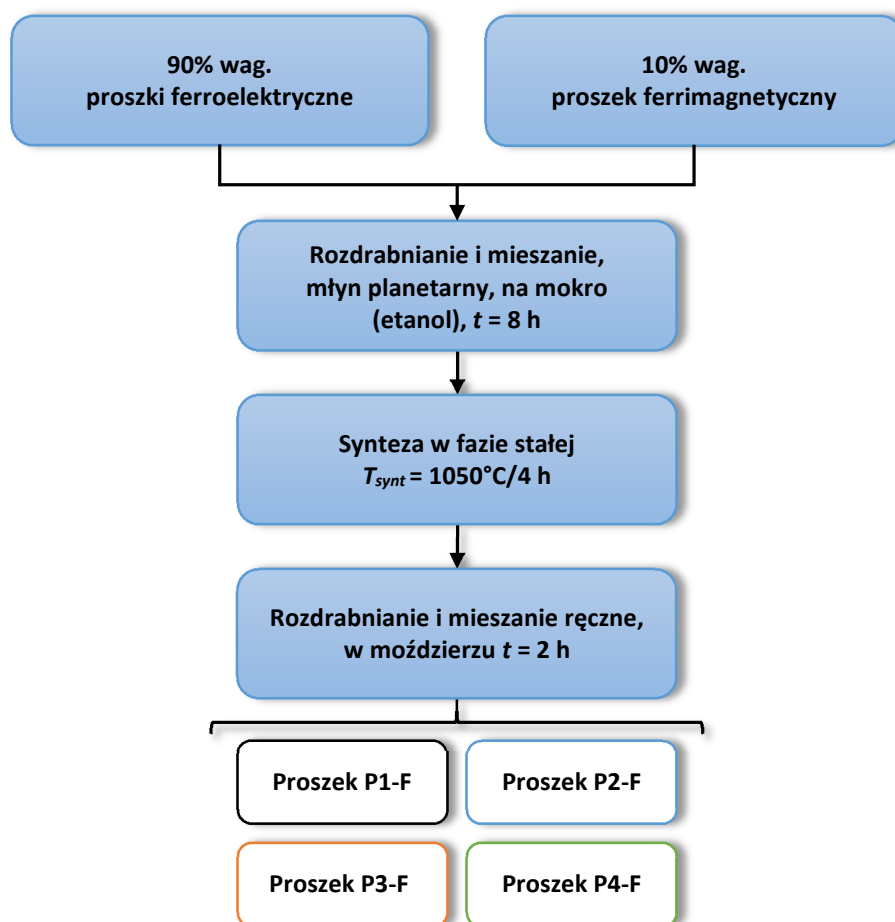
Rys. 49. Magnetyczna pętla histerezy dla otrzymanego ferrytu niklowo-cynkowego w temperaturze pokojowej (wewnątrz – zależność magnetyzacji M w funkcji temperatury).

Otrzymany materiał magnetyczny zalicza się do grupy materiałów magnetycznie miękkich z wąską pętlą histerezy magnetycznej (Rys. 49). Magnetyzacja nasycenia M_S w T_p wynosi $79,08 \text{ emu/g}$. Z kolei pole koercji H_C w T_p wynosi $\approx 0,01 \text{ kOe}$. Dodatkowo, w prawym dolnym rogu na Rys. 49 umieszczono wyniki pomiaru magnetyzacji w funkcji temperatury $M(T)$.

4.2.3. Otrzymywanie ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków ceramicznych

W multiferroicznych (ferroelektryczno-ferrimagnetycznych) składach 90% wag. stanowił ferroelektryczny proszek typu PZT, natomiast 10% wag. stanowił ferrimagnetyczny proszek ferrytowy (ferryt niklowo-cynkowy). Po odważeniu na wadze analitycznej (z dokładnością do $\pm 0,001 \text{ g}$) poszczególnych, wcześniej zaprojektowanych, składów poddano je rozdrabnianiu i mieszaniu na mokro, w alkoholu etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (POCH, 96%), w młynie planetarnym (FRITSCH Pulverisette 6) przez czas $t = 8 \text{ h}$, z prędkością 200 obrotów na minutę. Mielnikami były kulki cyrkonowo-ityrowe o średnicy $d = 10 \text{ mm}$ oraz $d = 5 \text{ mm}$.

Po procesie mieszania i rozdrabniania ferroelektryczno-ferrimagnetyczne proszki wysuszono i przystąpiono do przeprowadzenia syntezy proszków w fazie stałej. Warunki syntezy dobrano na podstawie przeprowadzonej analizy termicznej (wyniki tej analizy przedstawiono w rozdziale 4.3.1.1 niniejszej dysertacji).



Rys. 50. Schemat otrzymywania ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków ceramicznych.

Synteza w fazie stałej polegała na formowaniu wyprasek o średnicy $\phi = 23$ mm w stalowej matrycy. Wypraski prasowano na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem $p = 90$ MPa. Tak przygotowane wypraski układano w formie stosu w tyglach korundowych. Następnie tygle umieszczono w piecu komorowym (FCF 4/150 M).

Proces syntezy w fazie stałej zachodził w temperaturze $T_{synt} = 1050^{\circ}\text{C}$ przez czas $t_{synt} = 4$ h (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Po ostudzeniu pieca wyciągano tygle korundowe oraz wypraski, które następnie umieszczano w moździerzach i rozdrabniano oraz mieszano ręcznie przez czas $t = 2$ h. W ten sposób otrzymano finalne ferroelektryczno-ferrimagnetyczne proszki ceramiczne. Schemat technologii otrzymywania ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków ceramicznych przedstawiono na Rys. 50.

4.2.4. Otrzymywanie ferroelektryczno-ferrimagnetycznych próbek ceramicznych

W następnym etapie technologicznym wykonano wypraski metodą jednoosiowego prasowania na zimno. Celem tego etapu było przeprowadzenie ostatecznego zagęszczenia – bezciśnieniowego spiekania swobodnego (FS) w atmosferze powietrza.

Luźny proszek umieszczano w stalowej, matrycy o średnicy stempla $\phi = 10$ mm, a następnie umieszczano matrycę w prasie hydraulicznej. Ciśnienie prasowania dobierano na drodze eksperymentalnej, aby otrzymać jednolite wypraski bez pęknięć czy rozwarstwień. Ostatecznie ustalono ciśnienie prasowania na $p = 200$ MPa.

Następnie wypraski z poszczególnych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków ceramicznych umieszczano w tyglach korundowych. We wnętrzu tygla rozmieszczano je w taki sposób, aby nie dotykały zarówno ścianek tygla, jak i nie stykały się ze sobą. Jako podsypki użyto tlenku glinu (Al_2O_3). Dodatkowo, pokrywkę tygla uszczelniano mieszaniną szkła wodnego oraz tlenku glinu. Zabezpieczone w ten sposób tygle z wypraskami umieszczano w piecu komorowym (FCF 4/150 M).

Spiekanie swobodne (FS) przeprowadzono w temperaturze $T_{sp} = 1250^\circ\text{C}$ przez czas $t_{sp} = 2$ h (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 4^\circ\text{C}/\text{min}$).

4.2.5. Preparatyka próbek ceramicznych do badań

Przygotowanie otrzymanych próbek ceramicznych do badań (po uprzednim oczyszczeniu z podsypki – Al_2O_3) składało się następujących etapów:

- a) obróbka mechaniczna – szlifowanie na mokro,
- b) odprężanie termiczne,
- c) nakładanie elektrod metodą wpalania pasty srebrnej.

Obróbka mechaniczna – szlifowanie na mokro odbywało się na elektrycznej szlifierko-polerce. Używano papieru ściernego o ziarnistości: 150, 400, 600, 1000 oraz 1500. Szlifowanie na papierze 1500 odbywało się na sucho. Po tym etapie przygotowawczym próbki ceramiczne miały grubość 1,0 mm.

Odprężanie termiczne polegało na wygrzaniu próbek ceramicznych w piecu komorowym (FCF 4/150 M), w temperaturze $T = 700^\circ\text{C}$ przez czas $t = 30$ min (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 5^\circ\text{C}/\text{min}$), a następnie ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Miało to na celu usunięcie naprężeń mechanicznych nagromadzonych w próbkach podczas procesu szlifowania.

Przed rozpoczęciem nakładania elektrod metodą wpalania pasty srebrnej próbki ceramiczne odtłuszczono w alkoholu etylowym C_2H_5OH (POCH, 96%), a następnie suszono. Pastę srebrną (P-122) nakładano na powierzchnię próbek (z obu stron). Tak przygotowane próbki suszono w suszarce laboratoryjnej (typ: SPT 200) w temperaturze $T = 130^{\circ}C$ przez czas $t = 30$ min. Następnie próbki ceramiczne umieszczono w piecu komorowym (FCF 4/150 M), i przeprowadzono etap wpalania pasty srebrnej w temperaturze $T = 850^{\circ}C$ przez czas $t = 15$ min (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 5^{\circ}C/min$).

Do badań mikrostruktury, analizy składu chemicznego (metodą EDS), analizy rozkładu pierwiastków (metodą EPMA) oraz właściwości magnetycznych użyto próbek ceramicznych bez elektrod, czyli próbek po drugim etapie przygotowawczym (odprężanie mechaniczne). Z kolei do badań właściwości elektrycznych, piezoelektrycznych, magnetoelektrycznych wymagane były próbki ceramiczne z nałożonymi elektrodami.

4.3. Rezultaty badań

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki kompleksowych badań zaprojektowanych i otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałów ceramicznych na bazie ferroelektrycznego proszku typu PZT oraz ferrimagnetycznego proszku ferrytowego.

Metodykę badań omówiono w rozdziale 3.12 części literaturowej niniejszej dysertacji.

4.3.1. Badania fizykochemiczne

W podrozdziale 4.3.1 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań fizykochemicznych obejmujących: analizę termiczną, badania struktury krystalicznej, mikrostruktury, a także analizę składu chemicznego metodą EDS oraz badania rozkładu pierwiastków metodą EPMA.

4.3.1.1. Badania termiczne i termogravimetryczne

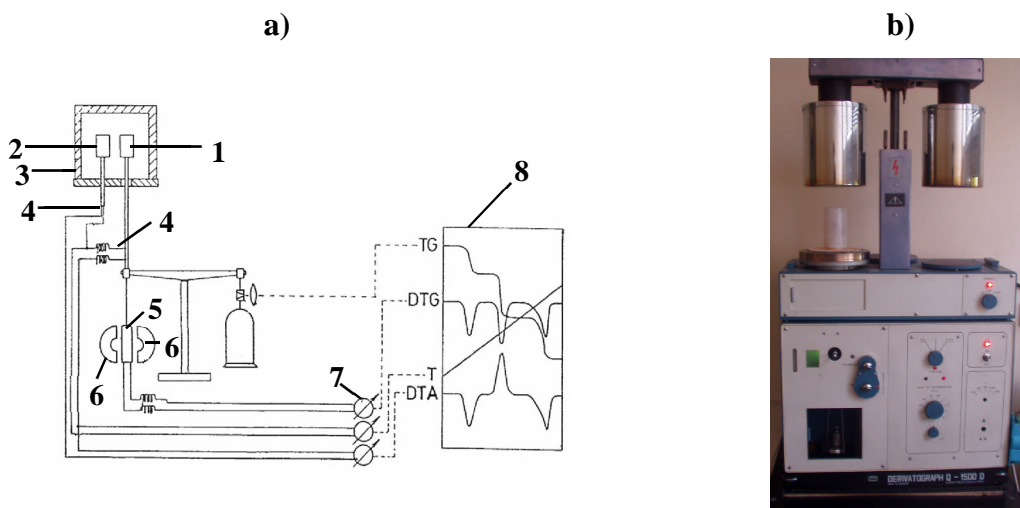
Otrzymane ferroelektryczno-ferrimagnetyczne proszki poddano analizie termicznej, która zawierała: analizę termogravimetryczną (TG), różnicową termogravimetrię (DTG) oraz różnicową analizę termiczną (DTA). Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem derywatografu Q-1500D (firma Paulik-Paulik-Erdey). Na Rys. 51a przedstawiono schemat derywatografu Q-1500D oraz obraz rzeczywisty urządzenia (Rys. 51b).

Celem analizy termicznej było ustalenie warunków syntezy ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów ceramicznych.

Zastosowano następujące warunki pomiarowe:

- a) zakres temperatur ΔT : $25^{\circ}C \div 1030^{\circ}C$,

- b) masa próbki: $\sim 1,5$ g,
- c) szybkość zmian temperatury $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$,
- d) substancja odniesienia: tlenek glinu (Al_2O_3 cz.d.a),
- e) atmosfera analizy: powietrze.



Rys. 51. a) Schemat derywatografu Q 1500D: 1 – próbka, 2 – materiał odniesienia, 3 – piec, 4 – termopary, 5 – magnes, 6 – cewka, 7 – galwanometry, 8 – urządzenie rejestrujące [175], b) obraz rzeczywisty urządzenia.

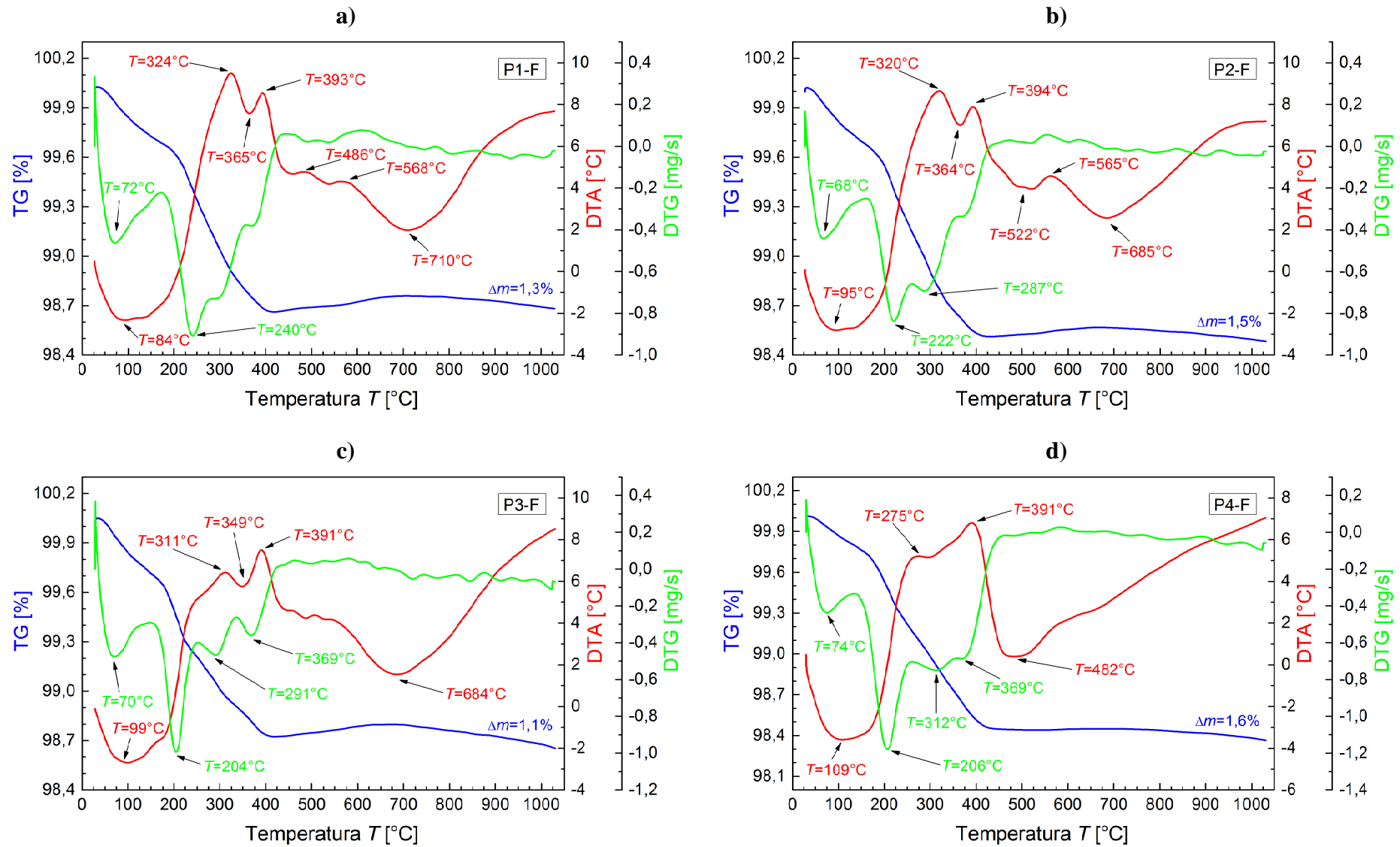
Dla wszystkich otrzymanych proszków na krzywej TG widoczny jest proces ubytku masy – zachodzący dwustopniowo. Pierwszy (nieznaczny) ubytek masy zachodzi w przedziale od temperatury pokojowej do około $T = 200^\circ\text{C}$. Tymczasem drugi bardziej widoczny ubytek masy zachodzi w zakresie temperatur między $T = 200^\circ\text{C}$, a $T = 400^\circ\text{C}$. Ubytek masy w tym obszarze w dużej mierze związany jest z odparowaniem wilgoci z analizowanych proszków.

Ogólny ubytek masy (Δm) dla poszczególnych składów wynosi:

1. proszek P1-F: $\Delta m = 1,3$ %.
2. proszek P2-F: $\Delta m = 1,5$ %.
3. proszek P3-F: $\Delta m = 1,1$ %.
4. proszek P4-F: $\Delta m = 1,6$ %.

Na Rys. 52a-d przedstawiono wyniki analiz termicznych dla otrzymanych mieszanin ferroelektromagnetycznych proszków (kolejno: P1-F, P2-F, P3-F, P4-F).

Krzywe DTG (będąca pierwszą pochodną krzywych TG) przedstawiają szybkość zmiany masy analizowanego proszku w funkcji temperatury. Wykresy DTG również mają podobne przebiegi dla wszystkich analizowanych proszków.



Rys. 52. Wyniki analizy termicznej dla ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków: a) P1-F, b) P2-F, c) P3-F, d) P4-F.

Widoczne są trzy obszary, w których najszybciej zachodzi zmiana masy.

1. Zakres 1 – między $T = 25^{\circ}\text{C}$, a $T = 200^{\circ}\text{C}$.
2. Zakres 2 – między $T = 200^{\circ}\text{C}$, a $T = 425^{\circ}\text{C}$.
3. Zakres 3 – między $T = 425^{\circ}\text{C}$, a $T = 1030^{\circ}\text{C}$.

Na krzywych DTA obserwuje się reakcje endotermiczne, jak i egzotermiczne, które w dużej mierze odpowiadają zmianom masy na krzywej TG. Wykresy DTA, podobnie jak we wcześniejszych analizach, mają porównywalne przebiegi dla wszystkich badanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków.

Proszek P1-F (Rys. 52a) pierwszą przemianę endotermiczną wykazuje w temperaturze $T = 84^{\circ}\text{C}$, kolejną można zauważyć w $T = 365^{\circ}\text{C}$, a następnie szerokie maksimum endotermiczne w zakresie temperatur $T = 585^{\circ} \div 850^{\circ}\text{C}$. Z kolei przemiany egzotermiczne widoczne są w temperaturach $T = 324^{\circ}\text{C}$, $T = 293^{\circ}\text{C}$, $T = 486^{\circ}\text{C}$ oraz $T = 568^{\circ}\text{C}$.

W przypadku proszku P2-F (Rys. 52b) kolejne przemiany endotermiczne pojawiają się w temperaturach: $T = 95^{\circ}\text{C}$, $T = 364^{\circ}\text{C}$, $T = 522^{\circ}\text{C}$ oraz szerokie maksimum endotermiczne między $T = 565^{\circ}\text{C}$, a $T = 825^{\circ}\text{C}$. Natomiast przemiany egzotermiczne wykazują maksima w $T = 320^{\circ}\text{C}$, $T = 394^{\circ}\text{C}$ oraz $T = 685^{\circ}\text{C}$.

Przemiany endotermiczne w proszku P3-F (Rys. 52c) zauważalne są w kolejnych temperaturach: $T = 99^{\circ}\text{C}$, $T = 349^{\circ}\text{C}$ oraz $T = 684^{\circ}\text{C}$. Z kolei maksima egzotermiczne pojawiają się w $T = 311^{\circ}\text{C}$ oraz $T = 391^{\circ}\text{C}$.

Tymczasem w proszku P4-F (Rys. 52d) maksima endotermiczne widoczne są w temperaturach: $T = 99^{\circ}\text{C}$, $T = 349^{\circ}\text{C}$ oraz $T = 482^{\circ}\text{C}$. Maksima odpowiadające egzotermicznym przemianom można zauważyć w następujących temperaturach: $T = 275^{\circ}\text{C}$ oraz $T = 391^{\circ}\text{C}$.

4.3.1.2. Badania struktury krystalicznej

Analizę struktury krystalicznej otrzymanych materiałów ceramicznych przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Philips X'Pert (Rys. 53) z lampą o anodzie miedzianej zasilanej prądem o natężeniu $I = 30 \text{ mA}$ i napięciu $U = 40 \text{ kV}$ oraz wygiętym mochromatorze grafitowym.

Warunki pomiarowe struktury krystalicznej były następujące:

- a) temperatura pomiaru $T = 25^{\circ}\text{C}$,
- b) długość fali $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$,
- c) zakres kątowy: $10^{\circ} \div 140^{\circ}$,
- d) krok przesuwu licznika $\Delta\theta = 0,05^{\circ}$,
- e) czas zliczania impulsów $t = 8 \text{ s}$,

- f) szczelina na wiązce padającej = $\frac{1}{2}^\circ$,
- g) szczelina na wiązce ugiętej = $\frac{1}{2}^\circ$,
- h) zastosowane szczeliny: Sholler 2° .

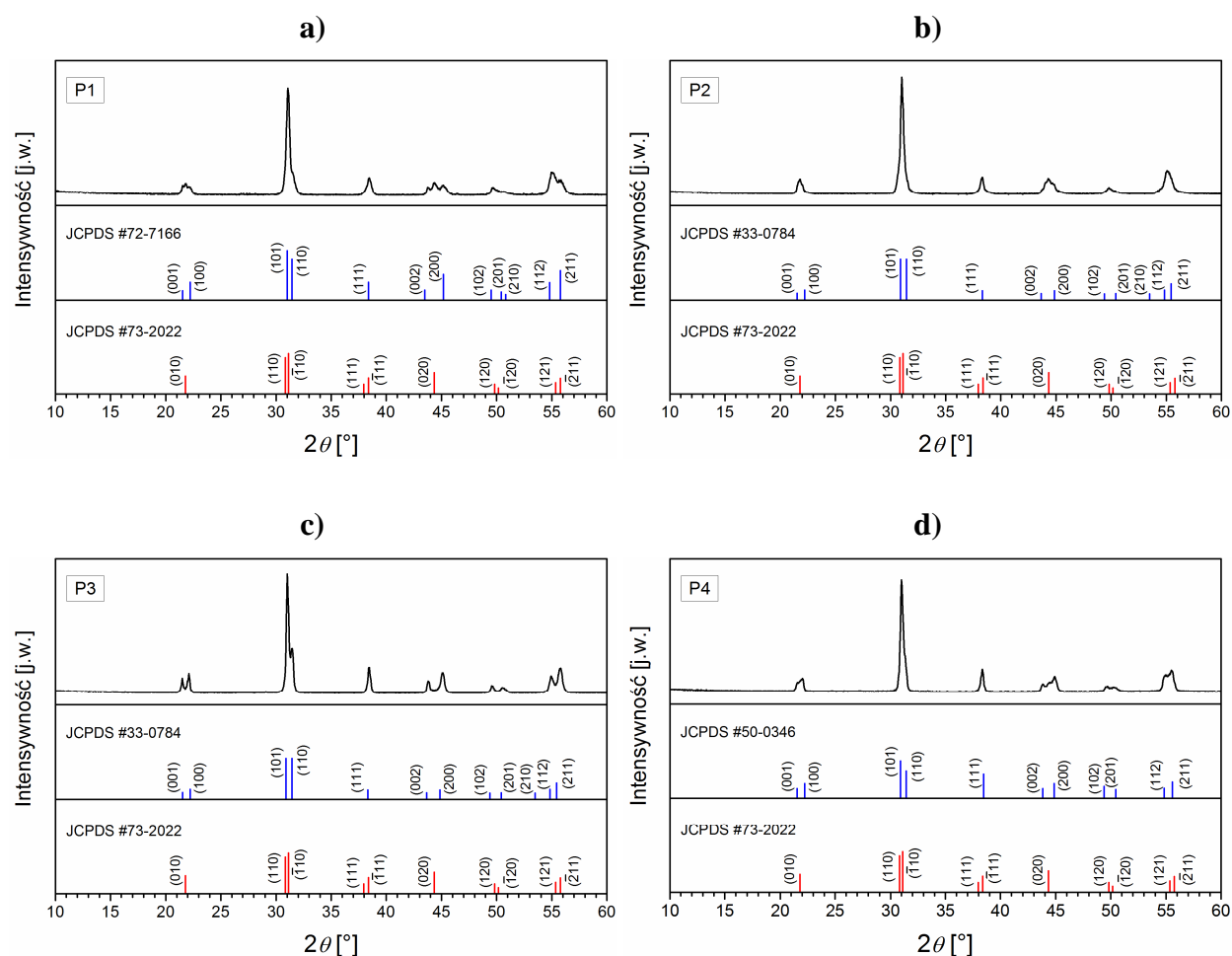


Rys. 53. Dyfraktometr rentgenowski Philips X'Pert.

Na Rys. 54a-d przedstawiono widma rentgenowskie zsyntetyzowanych proszków typu PZT w temperaturze pokojowej oraz maksima refleksów dopasowanych wzorców pochodzących z baz JCPDS. Analiza struktury krystalicznej proszków ferroelektrycznych potwierdziła ich przynależność do materiałów o strukturze perowskitu oraz współistnienie mieszaniny faz (fazy romboedrycznej (R) oraz tetragonalnej (T)), za sprawą składów chemicznych pochodzących z tzw. obszaru morfotropowego (OM). Fazy PZT mogą być zidentyfikowane poprzez maksima z zakresu 2θ pomiędzy 42° , a 47° . Maksima te odpowiadają płaszczyznom struktury romboedrycznej $(020)_R$ oraz podwójne maksima $(200)_T$ – $(002)_T$ pochodzące ze struktury tetragonalnej.

Widma rentgenowskie materiału P1 (Rys. 54a) dopasowano do wzorców JCPDS #72-7166 oraz JCPDS #73-2022. Wzorce te odpowiadają odpowiednio fazie tetragonalnej oraz romboedrycznej. Materiał P1 wykazuje strukturę z obszary OM, bliższej granicy tetragonalnej. W przypadku materiału P2 (Rys. 54b) najlepsze dopasowanie widma do kart wzorcowych odpowiada kartom JCPDS #73-2022 oraz JCPDS #33-0784, bliżej fazy romboedrycznej JCPDS #73-2022. Obecność tripletu $(002)/(200)/(020)$ w materiale P2 jest mocno rozmyta. Jony pierwiastków domieszkowych wprowadzane do PZT poszerzają obszar morfotropowy (współistnienia tetragonalnej i romboedrycznej fazy). Materiał P3 (Rys. 54c) charakteryzuje się strukturą krystaliczną bliższą fazy tetragonalnej (JCPDS #33-0784), natomiast fazę romboedryczną opisuje wzorzec JCPDS #73-2022. Z kolei materiał P4 wykazuje strukturę bliższą fazy romboedrycznej (JCPDS #73-2022), faza tetragonalna pochodzi z karty wzorcowej JCPDS

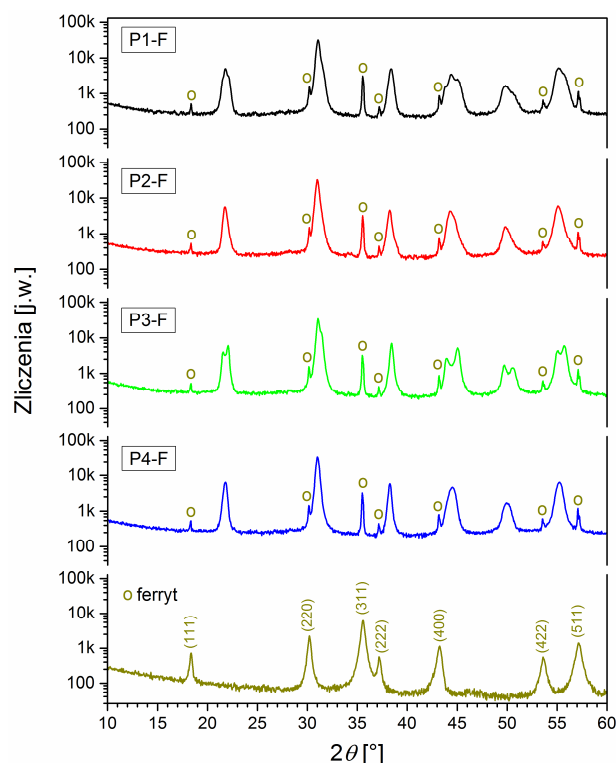
#50-0346. Badania rentgenowskie wykluczyły obecność obcych faz, np. pirochloru w otrzymanych materiałach ferroelektrycznych.



Rys. 54. Widma rentgenowskie dla otrzymanych materiałów: a) P1, b) P2, c) P3, d) P4.

Badania rentgenowskie otrzymanego ferrytu niklowo-cynkowego wykazały typową strukturę spinelu regularnego, o grupie przestrzennej $Fd\bar{3}m$ (JCPDS #77-9718) (Rys. 55).

Na Rys. 55 przedstawiono wyniki analizy rentgenowskiej otrzymanych materiałów ferroelektromagnetycznych. Wykresy dla poszczególnych materiałów przedstawiono w skali logarytmicznej, w celu lepszego zobrazowania maksimów pochodzących od materiału magnetycznego – ferrytu. Badania rentgenowskie wykazały istnienie silnych maksimów pochodzących od proszków typu PZT oraz słabszych maksimów pochodzących od ferrytu. Jednocześnie charakterystyczne maksima (rozszczepienia maksimów) opisujące poszczególne fazy ulegają znacznemu rozmyciu (szczególnie w przypadku materiałów P1-F, P2-F oraz P4-F). Brak jest również widocznych obcych, niepożądanych faz, np. pirochloru w otrzymanych materiałach.



Rys. 55. Widma rentgenowskie dla otrzymanych materiałów: P1-F, P2-F, P3-F, P4-F oraz ferrytu.

4.3.1.3. Badania mikrostruktury

Analizę mikrostruktury przełamów i powierzchni wszystkich otrzymanych próbek ceramicznych przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym firmy HITACHI S-4700 z systemem mikroanalizy NORAN Vantage (Rys. 56).



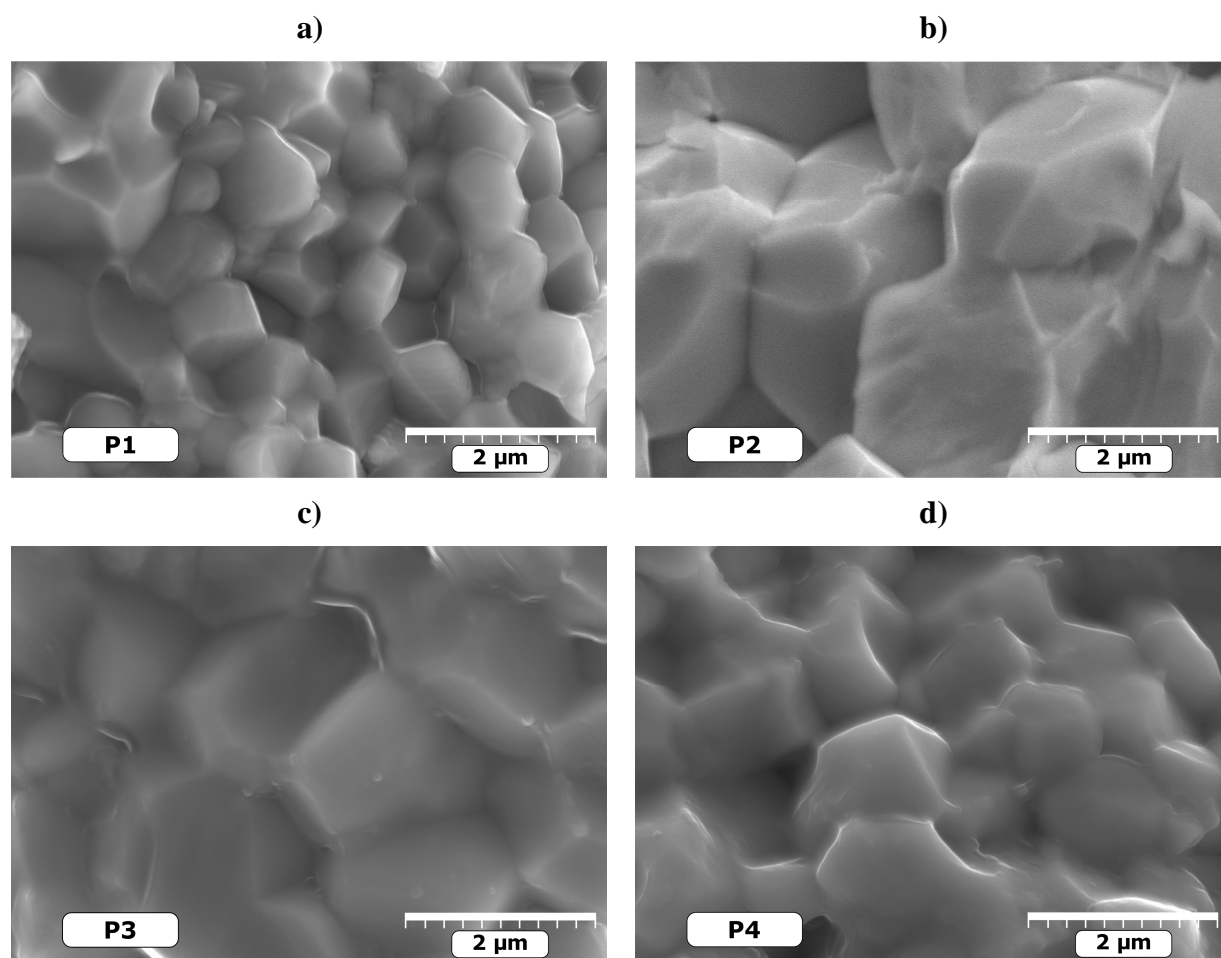
Rys. 56. Elektronowy mikroskop skaningowy HITACHI S-4700.

Mikrostruktura materiałów multiferroicznych, w szczególności kształt geometryczny oraz rozmiar ziaren, ich upakowanie czy porowatość decyduje w znacznym stopniu o sprzężeniu

podukładów ferroelektrycznego i magnetycznego w tego typu materiałach. Charakter mikrostruktury w istotny sposób zależy od składu chemicznego oraz od warunków i przebiegu procesu technologicznego materiałów ceramicznych w tym: zastosowanych metod procesu technologicznego, doboru surowców, kinetyki przemian fazowych, sposobu syntezy i spiekania proszków ceramicznych, warunków wzrostu ziaren.

Preparatyka próbek do analizy mikrostruktury polegała na wykonaniu przełamów próbek oraz napyleniu cienkiej warstwy węgla (za pomocą napyłarki turbomolekularnej), która pomagała odprowadzać elektrony z powierzchni, a zarazem zapobiegała ładowaniu się powierzchni próbek.

Badanie mikrostruktury pozwoliło określić porowatość, upakowanie ziaren, wielkość ziaren oraz ich kształt, charakter pękania, a co za tym idzie, potwierdzenie poprawności doboru warunków technologicznych. Powiększenia obrazów wynosiły 2000x, 5000x, 10000x, 15000x, 20000x, jednakże w niniejszej pracy doktorskiej zamieszczone obrazy SEM otrzymanych próbek ceramicznych dla powiększenia 20000x.

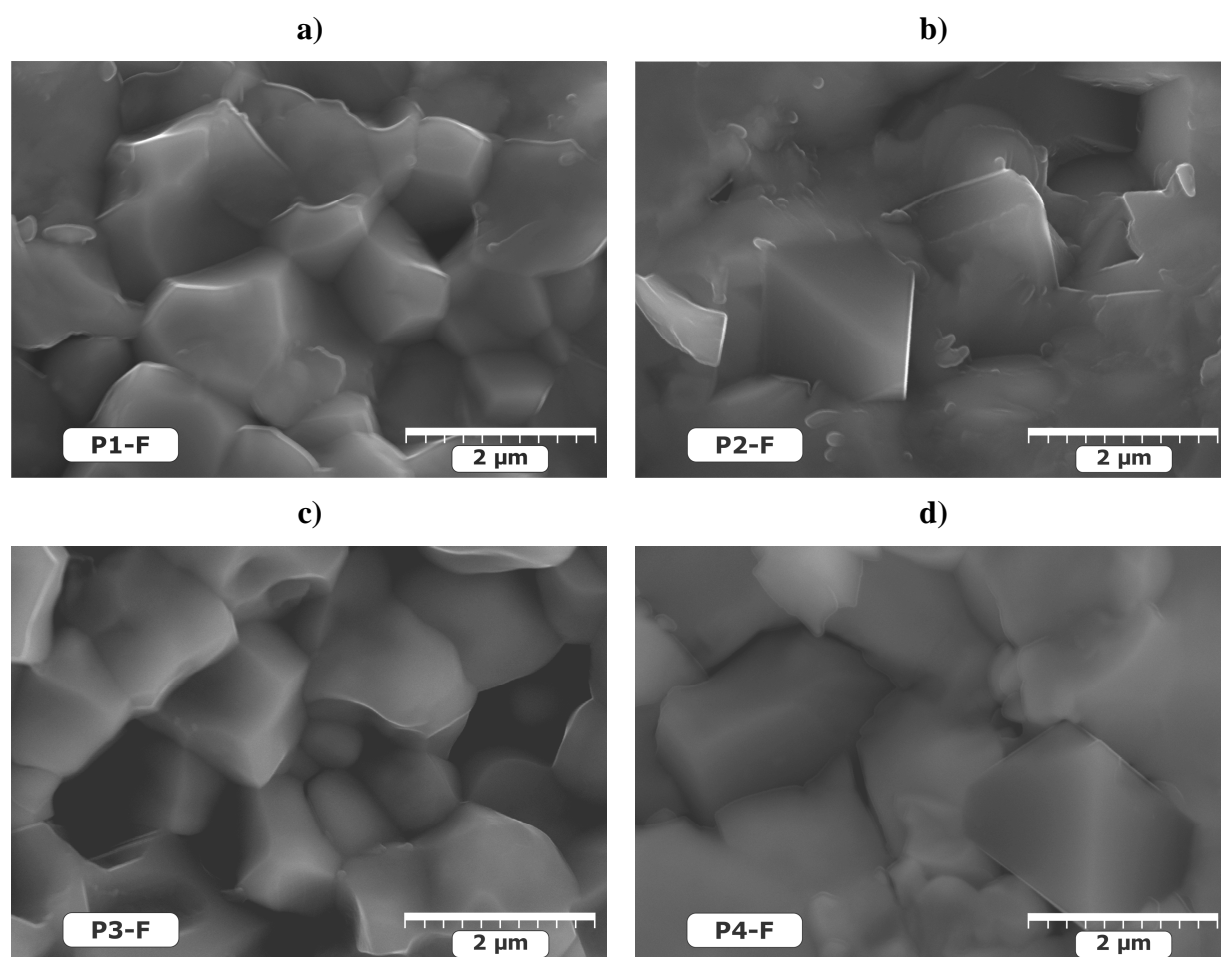


Rys. 57. Obrazy SEM morfologii przełamów dla ferroelektrycznych materiałów: a) P1, b) P2, c) P3, d) P4.

Na Rys. 57 przedstawiono mikrostrukturalne obrazy SEM dla ceramicznych próbek P1 (a), P2 (b), P3 (c) i P4 (d). Mikrostruktura otrzymanych próbek charakteryzuje się gęsto upakowanym

i dobrze wykrystalizowanym ziarnem o prawidłowym kształcie i wyraźnych granicach ziaren. Mikrostruktura ceramiki P1 charakteryzuje się drobnym ziarnem o dużej jednorodności. Nieco większe ziarna w mikrostrukturze, lecz o dużej jednorodności wykazują próbki P3 i P4. W przypadku ceramiki P2 mikrostruktura charakteryzuje się dużym ziarnem o gęstym upakowaniu.

Mikrostruktura próbki P1-F charakteryzuje się drobnym prawidłowo wykrystalizowanym ziarnem o dużej jednorodności (Rys. 58a). Ziarna ceramiki o graniastych kształtach wykazują wyraźne granice. Średni rozmiar ziaren wynosi $r_{sr} \leq 1,5 \mu\text{m}$. Drobne ziarna składnika magnetycznego (ferrytu) są otoczone przez większe ziarna składnika ferroelektrycznego (P1) [176].

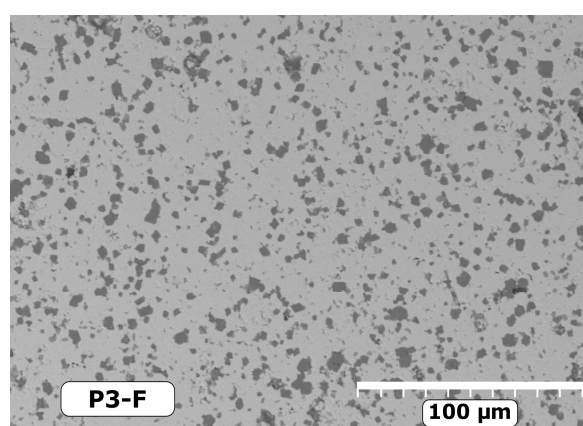


Rys. 58. Obrazy SEM morfologii przekładu dla materiałów: a) P1-F, b) P2-F, c) P3-F, d) P4-F.

W przypadku mikrostruktury materiału P2-F obserwuje się duży stopień spiekania mikrostrukturalnego z mocno zbitymi i upakowanymi ziarnami (Rys. 58b). Ta mocno zbita struktura otacza losowo rozmieszczone ziarna ferrytowe o charakterystycznym (piramidalnym) kształcie [176].

W przypadku mikrostruktury ceramiki P3-F obserwuje się prawidłowo wykrystalizowane ziarna z dobrze widocznymi granicami ziaren (Rys. 58c). Małe ziarna ferrytowe są otoczone przez większe ziarna składnika ferroelektrycznego. Przełam próbki następuje wzdłuż granic ziaren, które stają się dominujące w tym materiale. Przestrzenny rozkład faz mikrostruktury zależy od technologii, kinetyki przemian fazowych, warunków wzrostu ziaren, czasu spiekania. Warstwa graniczna między ziarnami nie jest jednoznacznie szklista, lecz różni się od krystalitów tworzących ziarna np. składem chemicznym i fazowym. Może się ona składać z bardzo małych zdefektowanych krystalitów, w których rozpuszczalność zanieczyszczeń jest inna niż w sąsiednich dużych krystalitach. Te powyższe czynniki powodują, że warstwa międzyziarnowa różni się od wnętrza ziarna przewodnością, przenikalnością elektryczną, itp. Nadmiar domieszek lokalizuje się na granicy międzyziarnowej, co prowadzi do wzrostu wytrzymałości poszczególnych ziaren, kosztem wytrzymałości ich granic ziaren. Dodatkowo kationy twardej domieszki chromu hamują i minimalizują nadmierny rozrost ziaren podczas procesu spiekania ceramiki. Ta część kationów twardej domieszki, która nie rozpuszcza się w sieci krystalicznej, gromadzi się na granicy międzyziarnowej powstrzymując nadmierny rozrost ziaren. Obecność fazy wydzielonej na granicach ziaren wywołuje wzrost powiązania sąsiadujących ze sobą ziaren, a tym samym wzrost wytrzymałości mechanicznej [81, 177].

Podobnie jak w przypadku materiału P2-F również skład P4-F (Rys. 58d) wykazuje mikrostrukturę o dużym stopniu spieczenia z mocno upakowanymi ziarnami. W mikrostrukturze w sposób losowo rozłożone są ziarna ferrytowe o charakterystycznym piramidальnym kształcie [186].



Rys. 59. Obraz BSE mikrostruktury dla materiału P3-F.

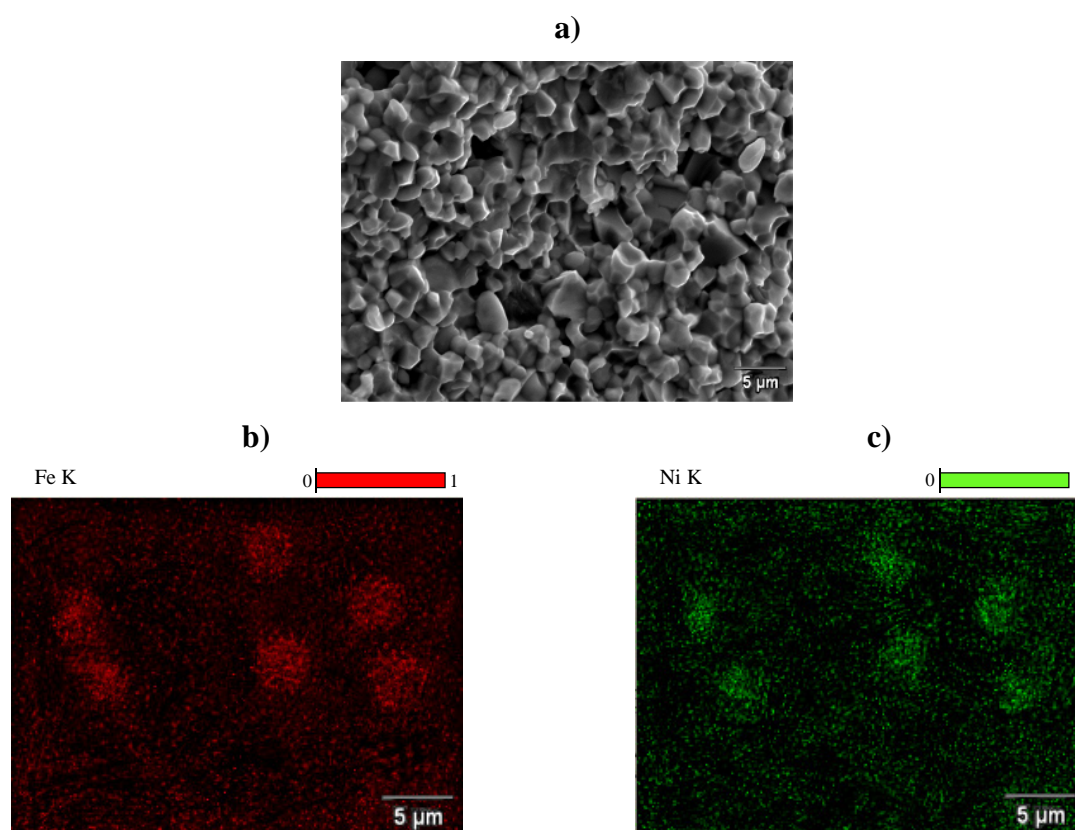
W celu zobrazowania przestrzennego rozkładu ziaren przeprowadzono analizę mikrostruktury za pomocą mikroskopu SEM pracującego w modzie tzw. elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *BSE*). Analiza ta, pozwala lepiej odróżnić i zobrazować ziarna w przypadku

próbek ceramicznych o zróżnicowanych składach chemicznych. W obrazach BSE kontrast jest wynikiem różnicy średniej liczby atomowej pomiędzy poszczególnymi punktami próbki. Obszary próbki zawierające jądra pierwiastków o wysokiej liczbie atomowej rozpraszają wstecznie więcej elektronów dzięki czemu są odwzorowywane na obrazach BSE jako miejsca jaśniejsze [178].

Na Rys. 59 zaprezentowano przykładowy obraz BSE mikrostruktury dla materiału P3-F. Obraz ten pokazuje przestrzenne rozłożenie ziaren pochodzących od ferroelektrycznego składnika (P3) oraz składnika magnetycznego – ferrytu. Jasne obszary to ziarna ferroelektryczne, natomiast ciemne obszary to ziarna ferrytowe. W przypadku reszty otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych składów przestrzenne rozłożenie ziaren ferrytowych miało podobny charakter.

4.3.1.4. Badania rozkładu pierwiastków metodą EPMA

Powierzchnie ceramicznych próbek poddano badaniom homogeniczności rozkładu pierwiastków metodą EPMA (Rys. 60), wykorzystując do tego mikrosondę rentgenowską będącą na wyposażeniu elektronowego mikroskopu skaningowego firmy HITACHI S-4700 z systemem mikroanalizy NORAN Vantage.



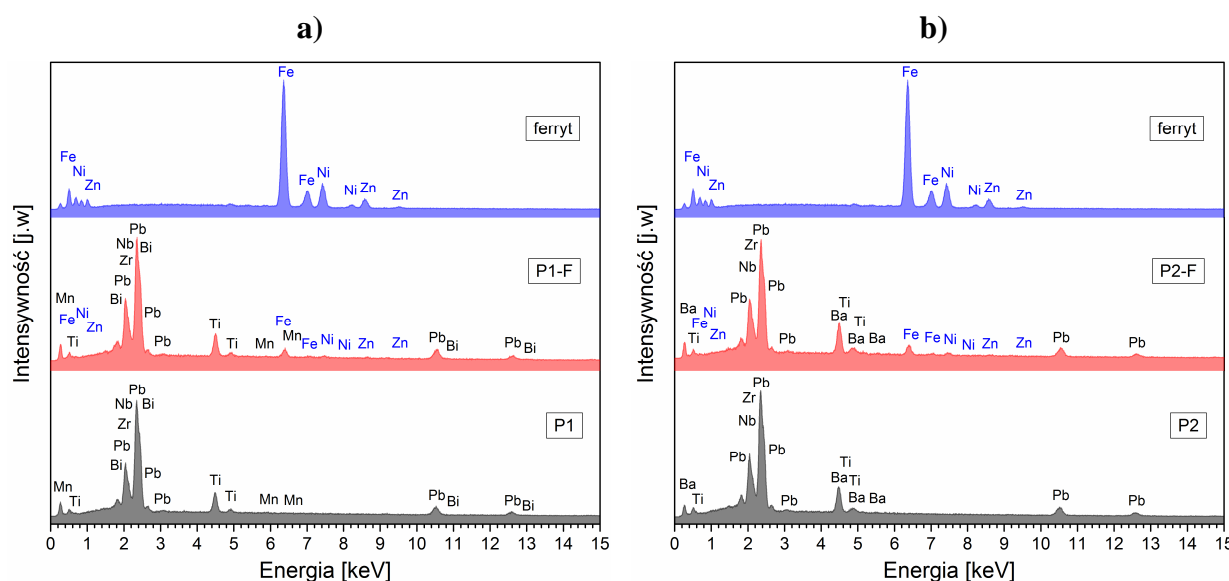
Rys. 60. Rozkład pierwiastków w materiale P3-F: a) mikrostruktura analizowanego obszaru, b) rozkład żelaza Fe, c) rozkład niklu Ni.

Badania EPMA powierzchni próbek przeprowadzono w kierunku analizy sposobu rozmieszczenia pierwiastków składowych, głównie pierwiastków pochodzących od ferrytu w całej powierzchni badanej próbki. W tym celu wybrano żelazo Fe oraz nikiel Ni jako pierwiastki pochodzące od ferrytu, do wyeksponowania ich podczas badania powierzchni próbek metodą EPMA. Na Rys. 60 przedstawiono rozłożenie ziaren ferrytowych w badanym obszarze próbki na przykładzie materiału P3-F.

Przeprowadzona analiza powierzchni mikrostrukturalnych próbek wykazała, że ziarna ferrytowe rozkładają się w sposób przypadkowy, ale bliski równomiernego rozmieszczenia w całej objętości próbki. W otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałach ceramicznych ziarna składnika magnetycznego (ferrytu) otoczone są ziarnami składnika ferroelektrycznego (ziarna materiału typu PZT). Właściwość ta jest charakterystyczna dla ceramicznych kompozytów typu 0-3 o ferroelektrycznych i ferrimagnetycznych właściwościach.

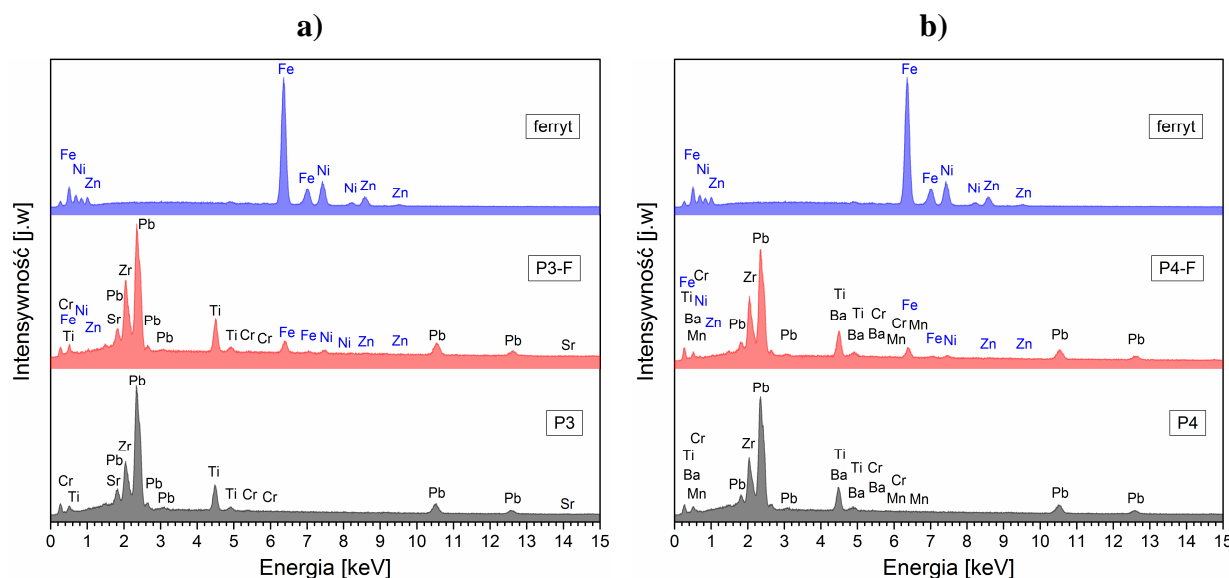
4.3.1.5. Badania składu chemicznego metodą EDS

Badanie składu chemicznego otrzymanych materiałów ceramicznych zostało przeprowadzone za pomocą spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS. Spektrometr był na wyposażeniu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM), za pomocą którego przeprowadzono analizę mikrostruktury. Punktowa mikroanaliza EDS umożliwiła przeprowadzenie jakościowych i ilościowych pomiarów rozkładu pierwiastków w próbkach. Analiza punktowa polegała na automatycznym skanowaniu określonego mikroobszaru powierzchni próbki, natomiast jakościowa analiza EDS polegała na identyfikacji poszczególnych pierwiastków w widmie charakterystycznym promieniowania rentgenowskiego.



Rys. 61. Widma EDS rozkładu pierwiastków dla: a) ferrytu, P1-F, P1, b) ferrytu, P2-F, P2.

Na Rys. 61a, b oraz Rys. 62a, b przedstawiono wyniki analizy EDS dla ferrytu, materiałów P1, P2, P3, P4 oraz ferroelektromagnetycznych składów: P1-F, P2-F, P3-F, P4-F.



Rys. 62. Widma EDS rozkładu pierwiastków dla: a) ferrytu, P3-F, P3, b) ferrytu, P4-F, P4.

W poniższych tabelach (Tabela 7 – Tabela 15) przedstawiono teoretyczne (wynikające z obliczeń stechiometrycznych) procentowe zawartości pierwiastków dla poszczególnych otrzymanych składów ceramicznych (w przeliczeniu na tlenki) oraz eksperymentalne (rzeczywiste) procentowe zawartości tlenków wynikające z przeprowadzonej mikroanalizy EDS.

W przypadku ferrytu (Tabela 7) mikroanaliza EDS potwierdziła założenia stechiometryczne, co świadczy o prawidłowym doborze warunków technologicznych. Niewielkie różnice procentowe mieszczą się w granicach dokładności pomiarowej. Minimalna nadwyżka tlenku żelaza (III) Fe_2O_3 może wynikać ze ścieralności kulek stalowych zastosowanych podczas mieszania i rozdrabniania substratów.

Tabela 7. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ferrytu.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]		
	NiO	ZnO	Fe_2O_3
ferryt	20,19	12,38	67,44
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]		
	20,03	12,14	67,83

Mikroanaliza EDS ferroelektrycznych (ferroicznych) próbek ceramicznych, tj. P1, P2, P3, P4 (Tabela 8 – Tabela 11) potwierdziła założony skład chemiczny, jak również dobrze dobrany i przeprowadzony proces technologiczny. Niewielki ubytek tlenku ołowiu (II) PbO związany jest

z jego ulatnianiem się podczas procesu syntezy w fazie stałej, jak i podczas spiekania w wysokiej temperaturze. Ponadto, zauważono niewielką nadwyżkę cyrkonu, co może być spowodowane ścieralnością kulek cyrkonowo-itrowych zastosowanych podczas mieszania i rozdrabniania substratów.

Tabela 8. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P1.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]					
P1	PbO	ZrO₂	TiO₂	Bi₂O₃	Nb₂O₅	MnO₂
	68,41	19,26	12,00	0,29	0,02	0,02
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]					
	67,19	20,68	11,77	0,31	0,03	0,02

Tabela 9. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P2.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]				
P2	PbO	BaO	ZrO₂	TiO₂	Nb₂O₅
	58,97	7,72	20,92	11,55	0,84
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]				
	57,47	8,06	21,94	11,75	0,78

Tabela 10. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P3.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]				
P3	PbO	SrO	ZrO₂	TiO₂	Cr₂O₃
	66,35	1,97	17,92	13,64	0,12
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]				
	65,58	1,95	18,67	13,59	0,11

Tabela 11. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P4.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]					
P4	PbO	BaO	ZrO₂	TiO₂	MnO₂	Cr₂O₃
	65,23	2,86	19,92	11,92	0,03	0,04
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]					
	64,25	3,02	20,92	11,75	0,03	0,03

W przypadku ferroelektryczno-ferrimagnetycznych składów (tj. P1-F, P2-F, P3-F, P4-F) (Tabela 12 – Tabela 15) mikroanaliza składu chemicznego metodą EDS również potwierdziła zachowanie stechiometrii. Odchylenie wartości teoretycznych procentowych zawartości wszystkich substratów od wyników z analizy EDS mieści się w granicach błędu. Można stwierdzić

występowanie ubytku tlenku ołowiu (II) – PbO. Jest to spowodowane kolejną (drugą) przeprowadzoną syntezą w fazie stałej – wynikającą z zastosowanej technologii otrzymywania ferroelektryczno-ferrimagnetycznych próbek ceramicznych. Zastosowana nadwyżka tlenku ołowiu (II) w postaci 5% wag. nie pokryła w pełni przewidzianych ubytków zawartości ołowiu. Jednakże ubytek ołowiu w otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałach nie jest znaczny.

Tabela 12. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P1-F.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]								
P1-F	PbO	ZrO ₂	TiO ₂	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	MnO ₂	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
	63,31	17,83	11,1	0,26	0,02	0,02	1,51	0,92	5,03
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]								
	61,84	19,27	10,93	0,25	0,02	0,02	1,32	0,69	5,66

Tabela 13. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P2-F.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]							
P2-F	PbO	BaO	ZrO ₂	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
	54,46	7,13	19,33	10,67	0,77	1,54	0,95	5,15
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]							
	51,8	7,28	21,71	10,84	0,69	1,37	0,82	5,49

Tabela 14. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P3-F.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]							
P3-F	PbO	SrO	ZrO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
	61,25	1,82	16,55	12,59	0,11	1,55	0,95	5,18
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]							
	59,23	1,79	18,63	12,54	0,09	1,38	0,75	5,59

Tabela 15. Teoretyczne i eksperymentalne procentowe zawartości tlenków dla ceramiki P4-F.

Materiał	Teoretyczna zawartość tlenków [%]								
P4-F	PbO	BaO	ZrO ₂	TiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
	60,29	2,64	18,41	11,02	0,03	0,04	1,53	0,94	5,1
	Eksperymentalna zawartość tlenków [%]								
	57,77	2,79	20,04	10,77	0,03	0,03	1,36	0,73	6,48

Zastosowana technologia materiałów ceramicznych umożliwiła otrzymanie homogenicznych składów chemicznych, bez wtrąceń obcych pierwiastków czy zanieczyszczeń. Ponadto, pozwoliła zachować założoną stechiometrię poszczególnych składów chemicznych. Minimalne różnice pomiędzy teoretycznym, a rzeczywistym (eksperymentalnym) składem chemicznym mieszczą się w granicach dokładności pomiaru aparatury badawczej.

4.3.1.6. Podsumowanie badań fizykochemicznych

W powyższych podrozdziałach niniejszej dysertacji przedstawiono wyniki poszczególnych badań fizykochemicznych: analizy termicznej i termograwimetrycznej, analizy struktury krystalicznej, analizy mikrostruktury, analizy rozkładu pierwiastków oraz analizy składu chemicznego.

Przeprowadzone badania derywatograficzne czyli analiza termograwimetryczna TG, różnicowa termograwimetria DTG oraz różnicowa analiza termiczna DTA pozwoliły na określenie najodpowiedniejszych warunków syntezy ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów ceramicznych oraz na udoskonalenie procesu technologicznego ich otrzymywania. Całkowity ubytek masy (Δm) proszków waha się w granicach 1,1% ÷ 1,6%. Na krzywych DTA widoczne są maksima odpowiadające przemianom endotermicznym oraz egzotermicznym zachodzącym w proszkach. Z kolei na wykresach DTG widoczne są trzy obszary, w których najszybciej zachodzi zmiana masy otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych proszków. Wyniki badań derywatograficznych mają bardzo podobny charakter dla wszystkich otrzymanych składów proszków ceramicznych.

Analiza struktury krystalicznej otrzymanych ferroelektrycznych i ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów potwierdziła przynależność ich do materiałów o strukturze perowskitu. Dodatkowo, potwierdziła współistnienie mieszaniny faz – romboedrycznej (R) oraz tetragonalnej (T). Jest to typowe dla materiałów typu PZT o składach chemicznych należących do tzw. obszaru morfotropowego (OM). Wprowadzenie jonów pierwiastków domieszkowych do PZT dodatkowo poszerzają obszar morfotropowy. Materiał P1 wykazuje maksima pochodzące od fazy romboedrycznej oraz tetragonalnej, bliżej fazy tetragonalnej (JCPDS #72-7166). Z kolei materiał P2 ma strukturę bliżej fazy romboedrycznej (JCPDS #73-2022). Materiał P3 charakteryzuje się strukturą krystaliczną bliższą fazy tetragonalnej (JCPDS #33-0784), a materiał P4 wykazuje strukturę bliższą fazy romboedrycznej (JCPDS #73-2022). Badania rentgenowskie ferrytu niklowo-cynkowego wykazały typową strukturę spinelu regularnego, o grupie przestrzennej $Fd\bar{3}m$ (JCPDS #77-9718). Analiza rentgenowska materiałów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych wykazała istnienie silnych maksimów pochodzących od proszków typu PZT oraz słabszych

maksimów pochodzących od składnika magnetycznego – ferrytu. Brak jest również widocznych obcych faz, np. pirochloru w otrzymanych materiałach.

Analiza mikrostruktury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) ujawniła kształt, rozmiar oraz gęstość upakowania ziaren w otrzymanych materiałach. Zdjęcia mikrostruktury pozwoliły na sprawdzenie porowatości otrzymanych próbek ceramicznych, a także na określenie charakteru przełamu próbek, tj. czy pękanie następuje wzdłuż granic ziaren czy poprzez ziarno. Mikrostruktura próbek ferroicznych, tj. P1, P2, P3, P4 cechuje się dobrze wykryształizowanymi oraz gęsto upakowanymi ziarnami z wyraźnymi granicami. Poszczególne składniki różnią się nieco średnim rozmiarem ziaren, jednakże wszystkie składniki wykazują dużą jednorodność mikrostruktury. Przełam próbek następuje wzdłuż granic ziaren. W mikrostrukturze składników ferroelektryczno-ferrimagnetycznych widoczne jest losowe rozłożenie ziaren ferrytowych o charakterystycznym piramidальnym kształcie otoczonych przez ziarna ferroelektryczne. W przypadku materiałów P2-F oraz P4-F obserwuje się duży stopień spiekania mikrostrukturalnego z mocno upakowanymi ziarnami. Pomiedzy tymi ziarnami widoczne są ziarna ferrytowe rozmieszczone w sposób losowy. Analiza mikrostruktury metodą elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) pokazała, iż ziarna ferrytowe rozłożone są w sposób bliski równomiernego rozmieszczenia. Wniosek ten potwierdziła też analiza rozkładu pierwiastków metodą EPMA przedstawiająca rozmieszczenie pierwiastków wchodzących w skład ferrytu (tj. żelazo Fe oraz nikiel Ni). Takie charakterystyczne rozmieszczenie ziaren jest typowe dla kompozytów ceramicznych typu 0-3 o ferroelektrycznych i ferrimagnetycznych właściwościach.

Z kolei analiza składu chemicznego metodą EDS potwierdziła homogeniczność otrzymanych składników, bez wtrąceń obcych pierwiastków czy też zanieczyszczeń. Pomimo nadwyżki tlenku ołowiu (II) – PbO w postaci 5% wag. stwierdzono nieznaczne ubytki tego pierwiastka podczas procesu syntezy, jak i procesu spiekania w wysokich temperaturach. Odnotowano również niewielkie nadwyżki tlenku cyrkonu w składach ferroelektrycznych, co może być związane ze ścieralnością zastosowanych kulek cyrkonowo-itytowych jako mielników w procesie mieszania i rozdrabniania. W przypadku ferrytu niklowo-cynkowego stwierdzono niewielką nadwyżkę tlenku żelaza (III) Fe_2O_3 , co może mieć związek, podobnie jak w przypadku składników ferroelektrycznych – ze ścieralnością kulek stalowych w procesie mieszania i rozdrabniania. Ponadto analiza EDS potwierdziła, iż zastosowana technologia otrzymywania ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów pozwala na zachowanie założonej stechiometrii w granicach dokładności pomiarowej.

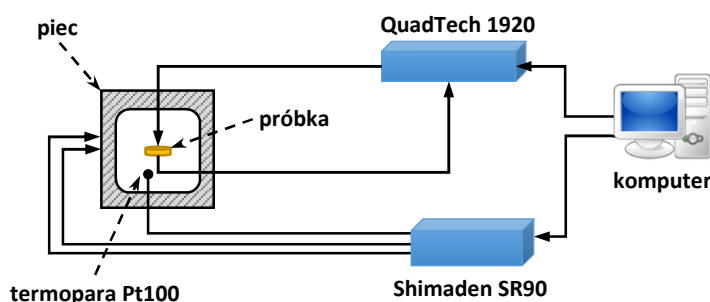
4.3.2. Badania elektryczne

4.3.2.1. Przenikalność elektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych

Analiza przenikalności elektrycznej ε pozwala na określenie jakiego rodzaju przejście fazowe ma miejsce w badanym materiale ceramicznym. Pozwala również określić w jakiej temperaturze lub w jakim zakresie temperatur następuje przejście fazowe pomiędzy fazą ferroelektryczną i fazą paraelektryczną. Z kolei analiza tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ udziela odpowiedzi jak duże straty dielektryczne posiada dany materiał.

Do badań przenikalności elektrycznej ε oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ użyto w pełni zautomatyzowanego stanowiska pomiarowego (Rys. 63), którego głównymi elementami były:

- a) mostek typu QuadTech 1920 Precision LCR Meter (firma QuadTech, Inc.),
- b) piecyk zapewniający liniowy przyrost temperatury,
- a) regulator temperatury Shimaden SR90 (firma Shimaden Co., Ltd.),
- c) komputer PC z oprogramowaniem LABView.



Rys. 63. Schemat stanowiska do pomiaru przenikalności elektrycznej ε i tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ w funkcji temperatury.

Warunki pomiarowe przenikalności elektrycznej ε oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ były następujące:

- a) zakres temperatur ΔT : $25^{\circ}\text{C} \div 450^{\circ}\text{C}$,
- b) częstotliwości pola pomiarowego $f = 1 \text{ kHz}, 5 \text{ kHz}, 10 \text{ kHz}, 50 \text{ kHz}, 100 \text{ kHz}$,
- c) pomiar parametrów przeprowadzono w cyklu grzania (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 0,5^{\circ}\text{C/min}$),
- d) napięcie podawane na próbkę $U = 1 \text{ V}$.

Stanowisko pomiarowe pozwoliło na zautomatyzowany pomiar pojemności C oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ wszystkich otrzymanych próbek ceramicznych w całym zakresie temperatur.

Względną przenikalność elektryczną ε wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (43)$$

gdzie:

ε – przenikalność elektryczna względna [-],

C – pojemność kondensatora [F],

C_0 – pojemność kondensatora próżniowego [F].

Wzór na pojemność C_0 ma postać:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{d} [\text{F}] \quad (44)$$

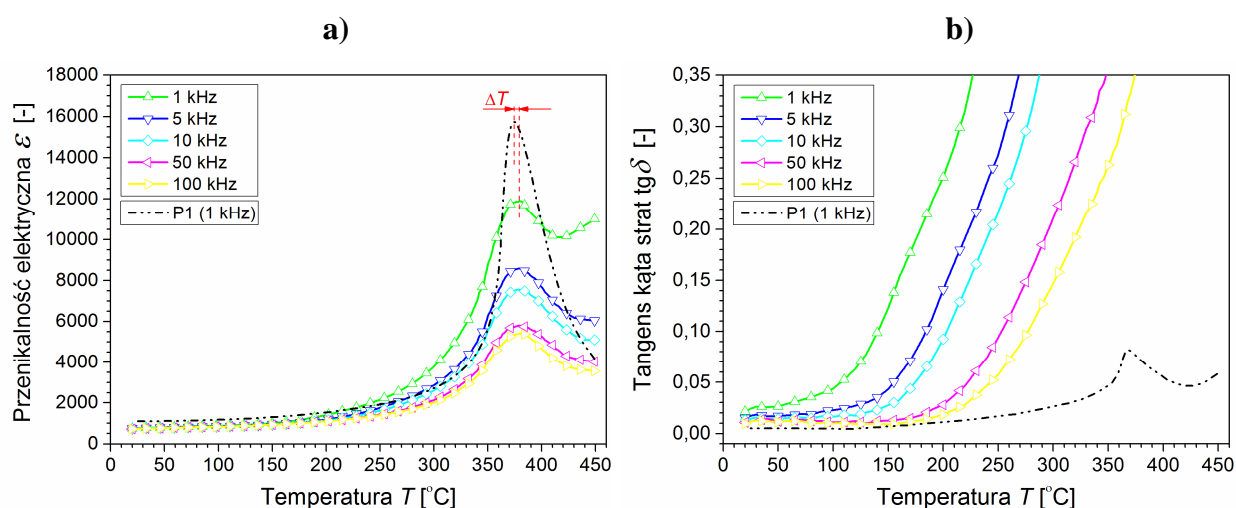
gdzie:

ε_0 – przenikalność elektryczna próżni ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ [F/m]),

S – powierzchnia elektrod [m²],

d – grubość próbki [m].

Na kolejnych rysunkach (Rys. 64 – Rys. 67) przedstawiono wykresy przenikalności elektrycznej ε oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ otrzymanych próbek ceramicznych. W celu porównania parametrów dielektrycznych na wykresach umieszczono wyniki pomiarów dla „czystych” materiałów typu PZT (linia przerywana) przy częstotliwości pola pomiarowego $f = 1$ kHz.

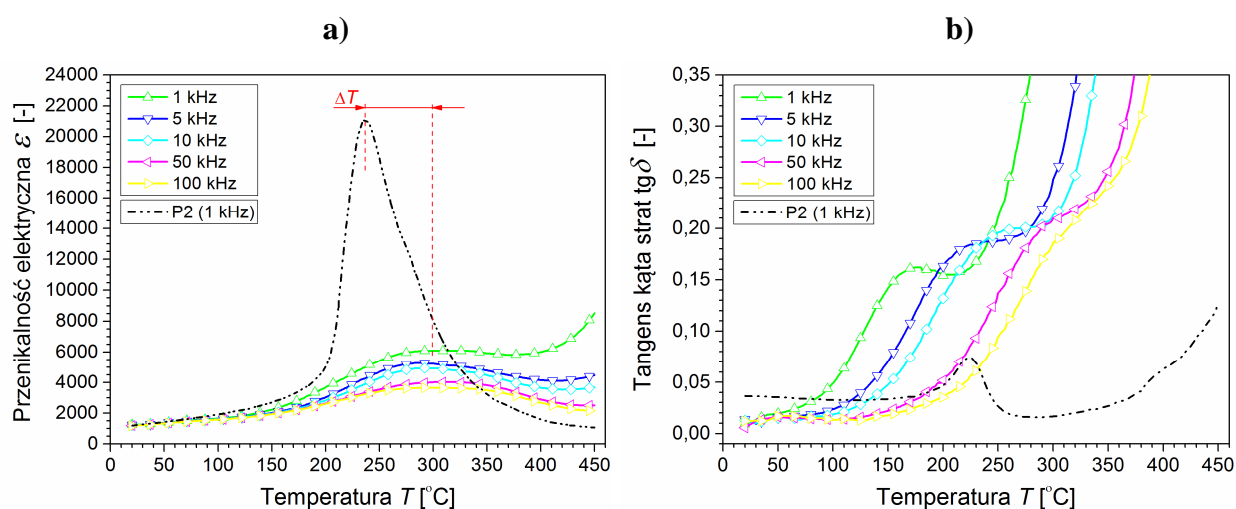


Rys. 64. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ε (a) oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (b) dla materiału ferroelektromagnetycznego P1-F.

Rys. 64a prezentuje wyniki temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej ε , natomiast Rys. 64b tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ dla ceramiki P1-F oraz P1. Materiał

P1 (linia przerywana) wykazuje przemianę fazową zachodzącą w wąskim zakresie temperatur, bez dyspersji częstotliwościowej. Maksymalna przenikalność elektryczna ϵ_m przypada w temperaturze $T_C = 374^\circ\text{C}$. Powyżej tej temperatury następuje przejście fazowe materiału z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej. Ceramikę P1 charakteryzują niskie straty dielektryczne. Wartości tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ między temperaturą pokojową, a temperaturą 200°C są na niskim poziomie, nie przekraczającym wartości 0,02. Powyżej 200°C straty dielektryczne zaczynają powoli rosnąć, by w T_C osiągnąć wartość 0,077.

Dodanie składnika ferrimagnetycznego w postaci ferrytu $\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$ do materiału P1 spowodowało nieznaczne rozmycie przemiany fazowej oraz niewielkie obniżenie wartości maksymalnej przenikalności elektrycznej ϵ_m . Ferryt spowodował również zwiększenie wartości strat dielektrycznych. Od temperatury pokojowej do temperatury około 100°C straty dielektryczne utrzymują się w dalszym ciągu na niskim poziomie (nie przekraczają wartości 0,05), jednakże powyżej 100°C następuje gwałtowny ich wzrost. Zwiększenie wartości strat dielektrycznych w ceramice P1-F jest spowodowane wzrostem przewodnictwa elektrycznego za sprawą obecności składnika ferrimagnetycznego, który posiada niższą rezystywność niż materiał P1.

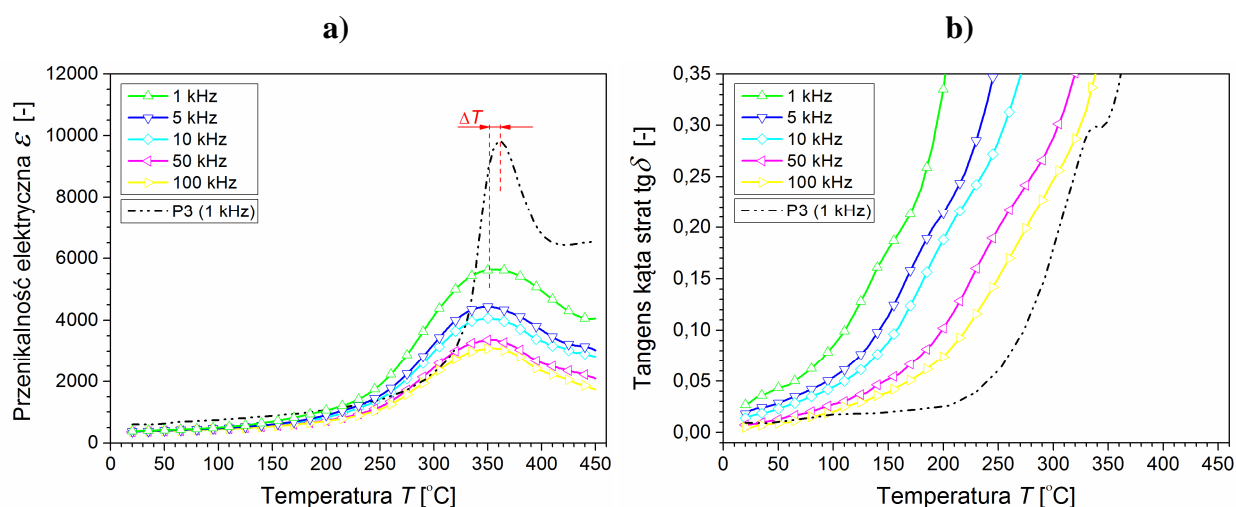


Rys. 65. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ϵ (a) oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (b) dla materiału ferroelektromagnetycznego P2-F.

W przypadku ceramiki P2-F (Rys. 65a) składnik ferrimagnetyczny (w ilości 10% wag.) spowodował znaczne obniżenie wartości przenikalności elektrycznej ϵ , jak również zwiększenie rozmycia przemiany fazowej w porównaniu z ferroelektryczną ceramiką P2. Dodatkowo, ferryt spowodował przesunięcie temperatury przejścia fazowego w zakres wyższych temperatur.

W zakresie temperatur $25^\circ\text{C} \div 80^\circ\text{C}$ tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (Rys. 65b) w materiale P2-F charakteryzuje się mniejszymi wartościami strat dielektrycznych, aniżeli

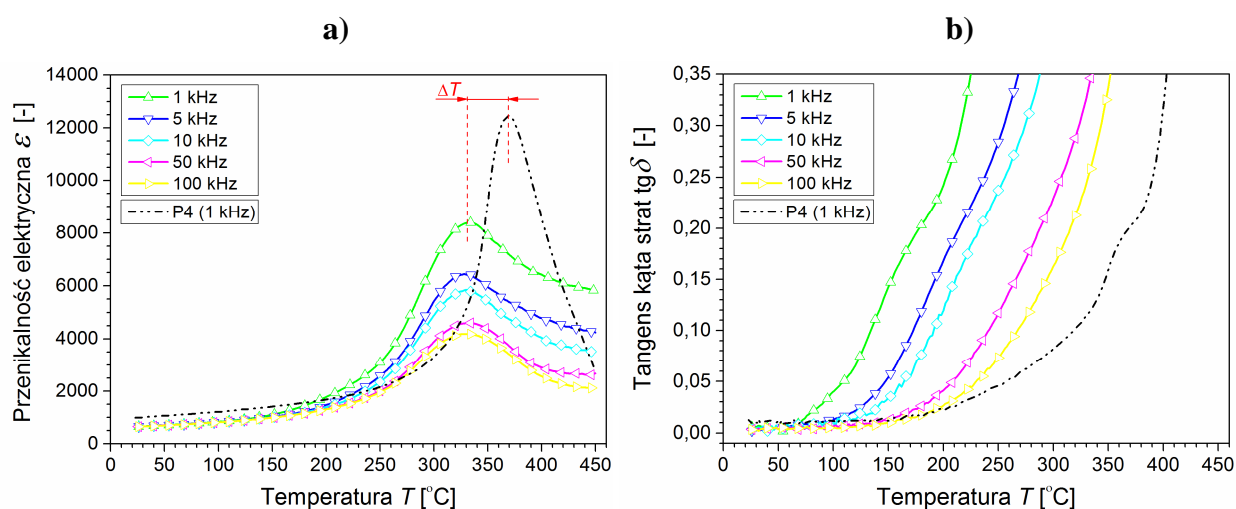
w ferroicznym odpowiedniku P2. Powyżej 100°C jednak straty dielektryczne zaczynają rosnąć wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 66. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ε (a) oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (b) dla materiału ferroelektromagnetycznego P3-F.

W materiale P3-F (Rys. 66a) niklowo-cynkowy ferryt spowodował rozmycie przemiany fazowej (jednakże dużo mniejsze w porównaniu z ceramiką P2-F). Widoczne jest również zmniejszenie maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej ε_m , a także nieznaczne przesunięcie temperatury Curie w kierunku niższych temperatur.

Temperaturowy przebieg tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ w ceramice P3-F (Rys. 66b) cechuje się podobnym zachowaniem jak w przypadku materiałów P1-F i P2-F. Powyżej 100°C wartości strat dielektrycznych zaczynają rosnąć w sposób liniowy.

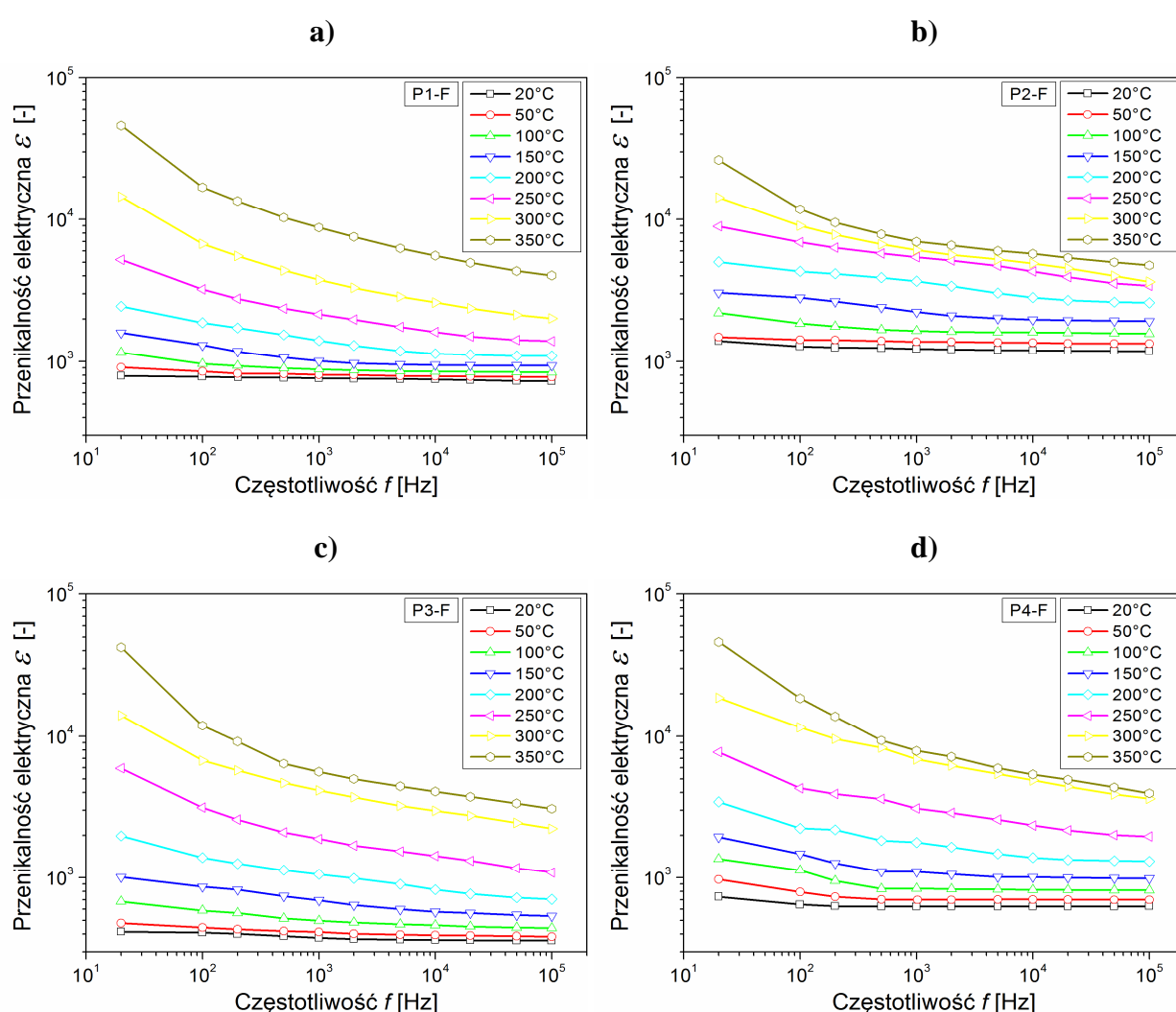


Rys. 67. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ε (a) oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ (b) dla materiału ferroelektromagnetycznego P4-F.

Ceramika P4-F (Rys. 67a) charakteryzuje się widocznym przesunięciem temperatury przemiany fazowej w zakres niższych temperatur, ponadto można zaobserwować obniżenie

maksymalnej przenikalności elektrycznej ϵ_m . Temperaturowe zależności $\epsilon(T)$ dla P4-F wykazały, że w materiale tym obserwuje się rozmycie ferroelektrycznej przemiany fazowej. Zachowanie takie może być spowodowane między innymi pokrywaniem się temperatur przemian fazowych podukładu magnetycznego oraz podukładu elektrycznego materiału P4. Może to świadczyć o wpływie podukładu magnetycznego na właściwości podukładu elektrycznego w ferroelektromagnetycznym materiale P4-F.

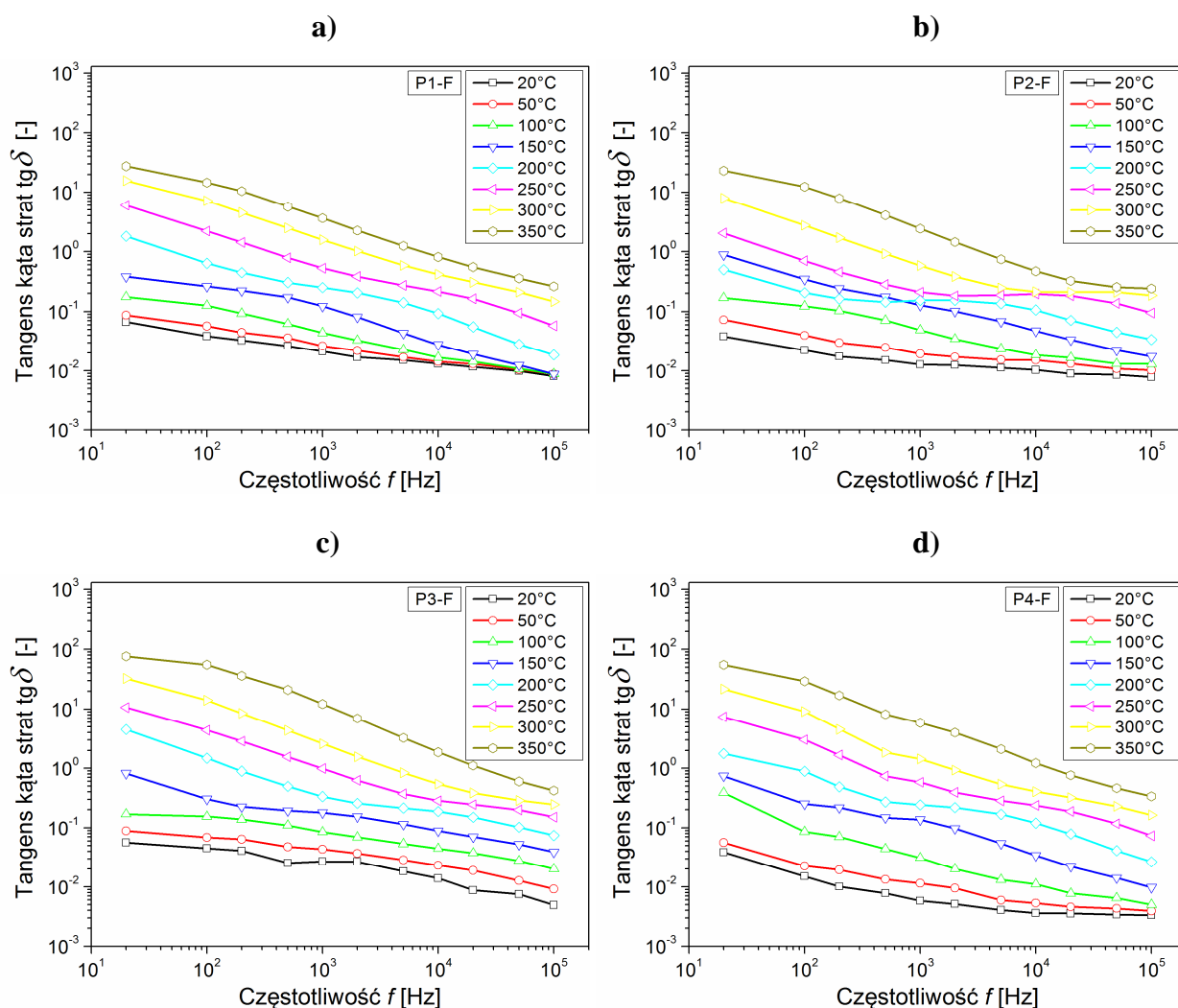
Składnik magnetyczny również w ceramice P4-F (Rys. 67b) spowodował zwiększenie wartości strat dielektrycznych. Do temperatury około 70°C straty są niższe w porównaniu z ich ferroelektrycznym odpowiednikiem – P4.



Rys. 68. Przenikalność elektryczna ϵ w funkcji częstotliwości dla otrzymanych próbek ceramicznych: a) P1-F, b) P2-F, c) P3-F, d) P4-F.

Na Rys. 68a-d przedstawiono temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ϵ w funkcji częstotliwości f pola pomiarowego dla otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałów. Dla wszystkich otrzymanych składów wartości przenikalności elektrycznej ϵ maleją

wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego (dla wszystkich temperatur pomiarowych). Wysokie wartości przenikalności elektrycznej ε dla niższych częstotliwości tłumaczy się na kilka sposobów: przypisuje się je przeskakiwaniu elektronów pomiędzy Fe^{3+} i Fe^{2+} (ferryt) [110, 179], przyczyną może też być zgromadzony ładunek przestrzenny związany z niejednorodnością próbek ceramicznych (w przypadku próbek polikrystalicznych na niejednorodność składają się: porowatość, zaburzona jednorodność mikrostruktury przez ziarna ferrytowe, granice ziarnowe, zanieczyszczenia, itp) [115, 119]. Zjawisko to, tłumaczy się również tym, iż ze wzrostem częstotliwości tylko polaryzacja elektronowa wnosi wkład w całkowitą polaryzację, co jest spowodowane faktem, iż dipole innych typów mają niską ruchliwość i nie mogą nadążyć za szybkimi zmianami częstotliwości pola elektrycznego [180–181].



Rys. 69. Tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości dla otrzymanych próbek ceramicznych: a) P1-F, b) P2-F, c) P3-F, d) P4-F.

Na Rys. 69a-d zamieszczono wykresy tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości f . Podobnie jak w przypadku wykresów $\varepsilon(f)$ przedstawionych powyżej, również

przebiegi $\text{tg}\delta(f)$ mają podobny charakter. Największe wartości strat dielektrycznych widoczne są dla niskich częstotliwości f pola pomiarowego. Wraz ze wzrostem częstotliwości f straty dielektryczne maleją. Według N. Rezlescu [182] takie zachowanie ma związek z nośnikami ładunku typu n i p (tworzącymi się podczas procesu spiekania). Lokalne przesunięcie nośników typu p odbywa się w kierunku przeciwnym do nośników typu n w zewnętrznym polu elektrycznym. Dodatkowo, ruchliwość ładunków typu p jest niższa niż nośników typu n , przez to ich wkład w polaryzację całkowitą jest mniejszy przy niskich częstotliwościach [117].

Tabela 16. Parametry dielektryczne dla otrzymanych materiałów ceramicznych dla częstotliwości pola pomiarowego $f = 1$ kHz oraz ich gęstość pozorną.

Materiał	T_c [°C]	ε_p [-]	ε_m [-]	$\text{tg}\delta$ w T_p [-]	$\text{tg}\delta$ w T_c [-]	ρ [g/cm³]
P1	374	1120,848	15750,426	0,005	0,077	7,67
P1-F	378	760,075	11780,606	0,022	6,2	6,96
P2	235	1130,721	21077,514	0,037	0,058	7,40
P2-F	298	1250	6080	0,012	0,54	7,04
P3	362	598,595	9827,719	0,009	0,353	7,54
P3-F	352	382,853	5579,652	0,031	13,8	7,22
P4	370	1020,321	12430,413	0,013	0,198	7,62
P4-F	327	850,261	8388,561	0,011	2,40	6,91

Celem porównania w Tabeli 16 przedstawiono podstawowe parametry dielektryczne otrzymanych próbek ceramicznych oraz ich gęstości pozorne.

4.3.2.2. Ferroelektryczna pętla histerezy

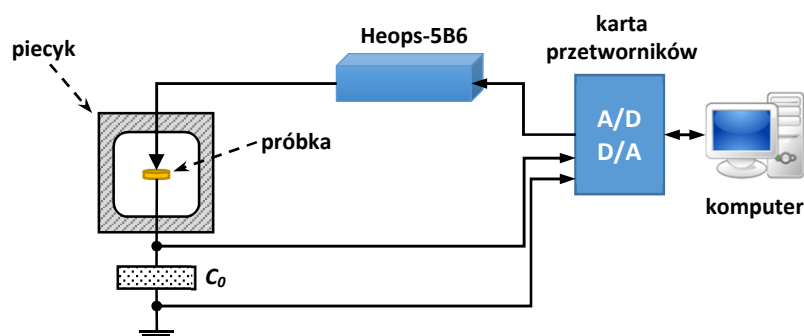
Analizę ferroelektrycznych pętli histerezy $P(E)$ przeprowadzono za pomocą zautomatyzowanego stanowiska pomiarowego, które składało się z:

- wirtualnego układu Sawyer'a-Tower'a,
- zasilacza wysokonapięciowego Heops-5B6 (firma Matsusada Precision Inc.),
- karty przetworników analogowo-cyfrowych (A/D, D/A),
- komputera PC z oprogramowaniem Virtual Bench-Scope.

Warunki pomiarowe ferroelektrycznej pętli histerezy były następujące:

- temperatura pomiaru $T = 25^\circ\text{C}$,
- pole elektryczne: sinusoidalnie zmienne,
- częstotliwość pola elektrycznego $f = 1$ Hz.

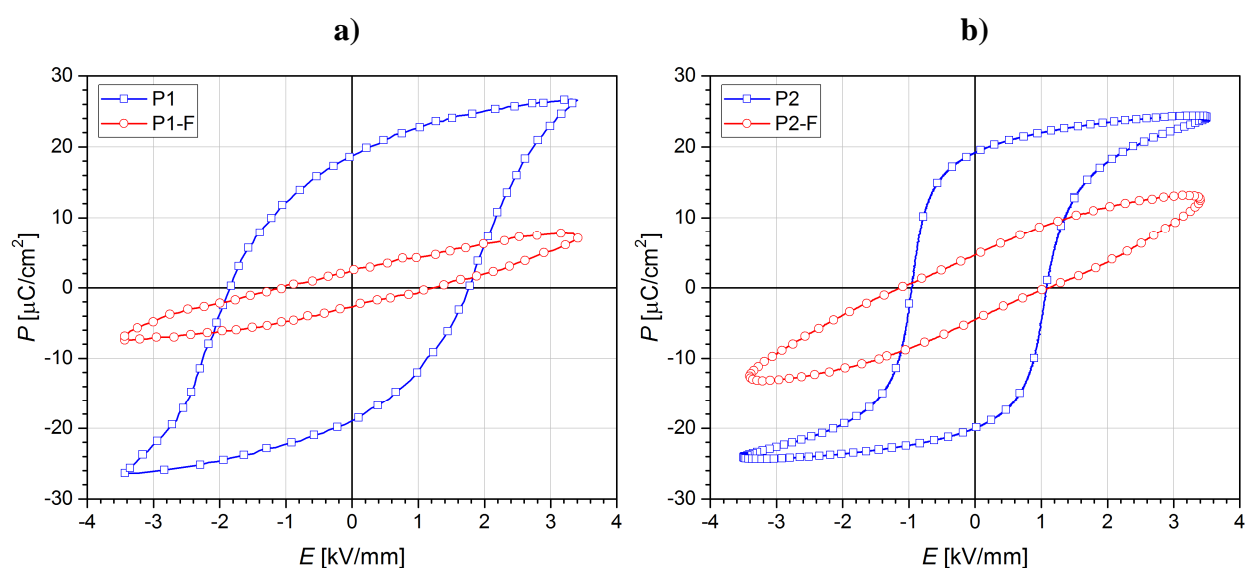
Stanowisko pomiarowe pozwalało na bezpośrednią obserwację pętli histerezy oraz cyfrowy zapis jej parametrów (Rys. 70).



Rys. 70. Schemat stanowiska do pomiaru pętli histerezy $P(E)$.

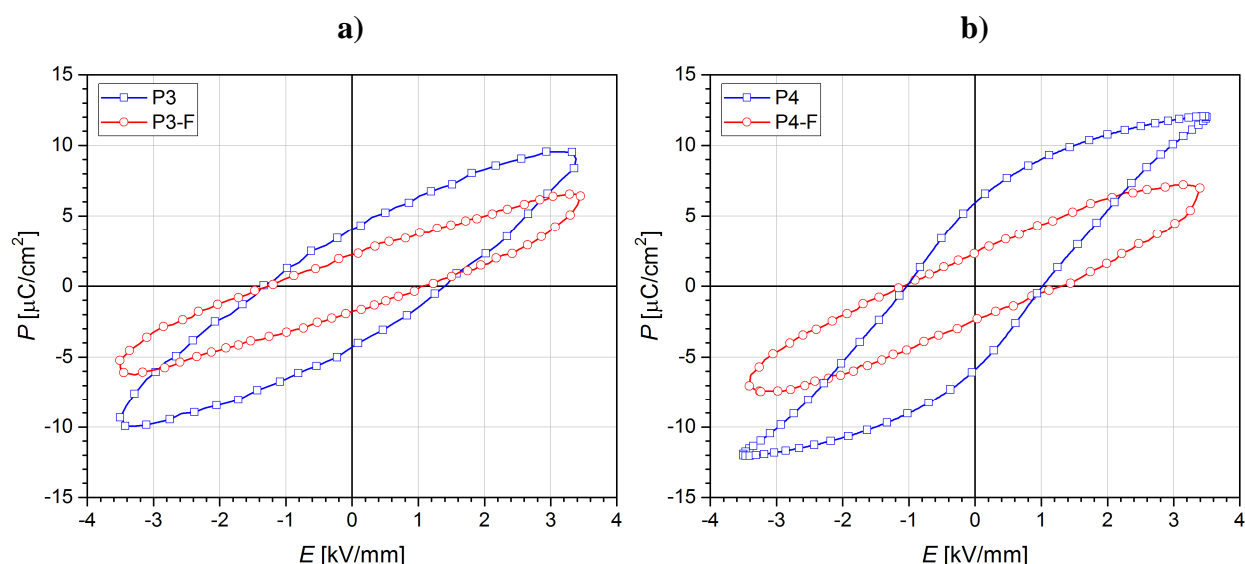
Materiał P1 (Rys. 71a) zaliczany jest do grupy materiałów o średniej twardości ferroelektrycznej. Wprowadzenie składnika ferrimagnetycznego (ferrytu) do składu typu PZT spowodowało obniżenie wartości polaryzacji reszkowej P_R oraz niewielkie obniżenie wartości pola koercji E_C . Pętla histerezy dla materiału P1-F przyjmuje kształt charakterystyczny dla dielektryków liniowych ze stratami.

Materiał P2 (Rys. 71b) jest zaliczany do grupy materiałów ferroelektrycznie miękkich. Charakteryzuje się niższymi wartościami pola koercji E_C w porównaniu z materiałem P1. Wprowadzenie ferrytu (w ilości 10% wag.) do materiału P1 również spowodowało obniżenie wartości polaryzacji reszkowej P_R , a pętla histerezy przyjęła kształt charakterystyczny dla dielektryków liniowych ze stratami.



Rys. 71. Ferroelektryczne pętli histerezy dla otrzymanych próbek ceramicznych:
a) P1, P1-F, b) P2, P2-F.

Materiał P3 (Rys. 72a) cechują się pętlą histerezy charakterystyczną dla liniowych materiałów dielektrycznych z niewielkimi stratami. Składnik ferrimagnetyczny – ferryt (materiał P3-F) sprawił obniżenie zarówno wartości polaryzacji resztkowej P_R , jak i wartości pola koercji E_C . W przypadku materiału P4 przy zewnętrznym polu $E = 3,5$ kV/mm rozpoczyna się proces nasycania pętli histerezy. Dodatek ferrytu w otrzymanym materiale P4-F wywołuje spadek polaryzacji resztkowej P_R oraz nieznaczne zwiększenie pola koercji E_C .



Rys. 72. Ferroelektryczne pętli histerezy dla otrzymanych próbek ceramicznych:
a) P3, P3-F, b) P4, P4-F.

W Tabeli 17 przedstawiono wartości polaryzacji resztkowej P_R , maksymalnej polaryzacji P_M oraz pola koercji E_C dla otrzymanych materiałów ceramicznych.

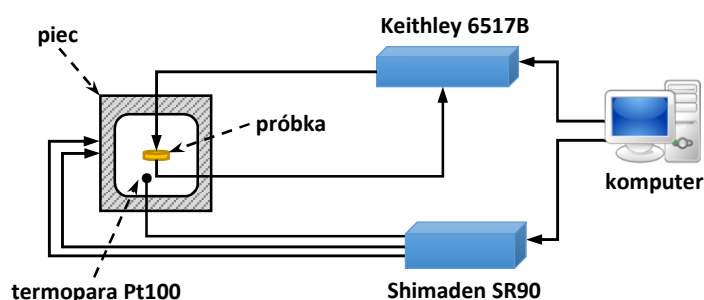
Tabela 17. Wartości P_R , P_M oraz E_C dla otrzymanych materiałów ceramicznych.

Materiał	P_R [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	P_M [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	E_C [kV/mm]
P1	18,692	26,621	1,799
P1-F	2,461	7,606	1,138
P2	19,168	24,312	1,024
P2-F	4,736	12,903	1,127
P3	4,057	9,465	1,371
P3-F	2,241	6,375	1,158
P4	5,942	12,079	1,024
P4-F	2,308	6,984	1,178

4.3.2.3. Przewodnictwo stałoprądowe

Przewodnictwo stałoprądowe w funkcji temperatury badano na zautomatyzowanym stanowisku pomiarowym (Rys. 73), które składało się z następujących elementów:

- b) pikoamperomierz Keithley 6517B (firma Keithley Instruments, Inc.),
- c) piecyk pozwalający na liniowy przyrost temperatury,
- d) regulator temperatury Shimaden SR92 (firma Shimaden Co., Ltd.),
- e) komputer PC z oprogramowaniem LABView.



Rys. 73. Schemat stanowiska do pomiaru przewodnictwa stałoprądowego w funkcji temperatury.

Warunki pomiarowe stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego były następujące:

- a) zakres temperatur ΔT : $23^{\circ}\text{C} \div 450^{\circ}\text{C}$,
- b) pomiar parametrów przeprowadzono w cyklu grzania (szybkość zmian temperatury $dT/dt = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$),
- c) napięcie podawane na próbkę $U = 100\text{ V}$.

Pomiar był w pełni zautomatyzowany, a danymi wyjściowymi było natężenie prądu I płynącego przez próbkę ceramiczną w przedziale temperaturowym.

Przy opracowywaniu wyników niezbędne było przeprowadzenie odpowiednich obliczeń:

1. Obliczenie rezystancji R według wzoru:

$$R = \frac{U}{I} [\Omega] \quad (45)$$

gdzie:

U – wartość napięcia [V],

I – wartość natężenia prądu [A].

2. Obliczenie oporności właściwej (rezystywności) ρ określonej wzorem:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{d} [\Omega \cdot \text{m}] \quad (46)$$

gdzie:

R – rezystancja [Ω],

S – powierzchnia elektrod [m^2],

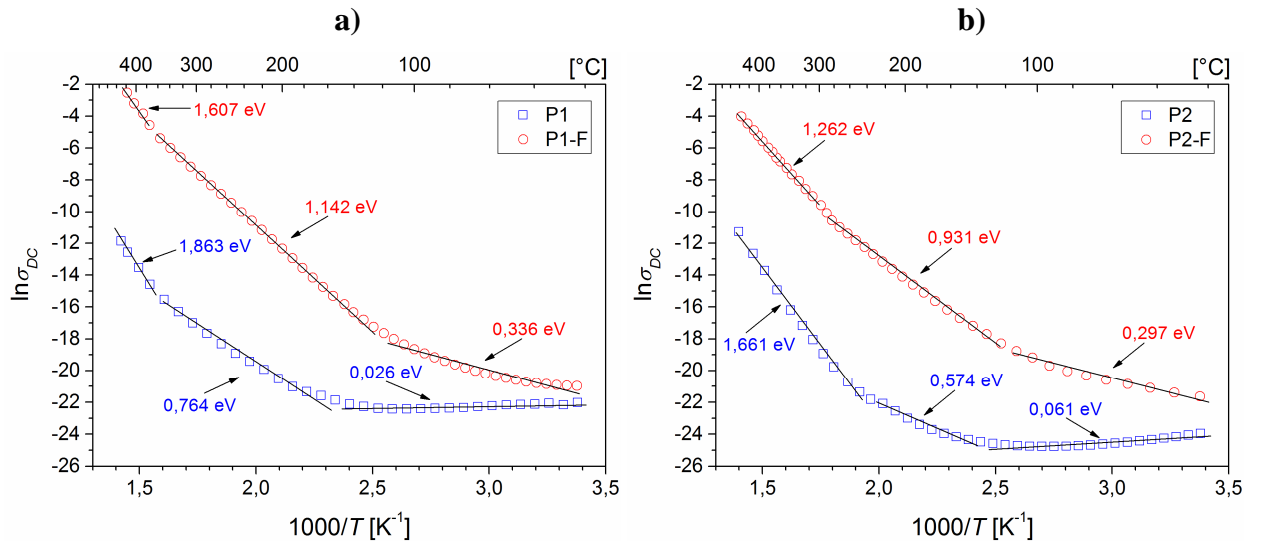
d – grubość próbki [m].

3. Obliczenie przewodności elektrycznej właściwej (konduktywności) σ_{DC} :

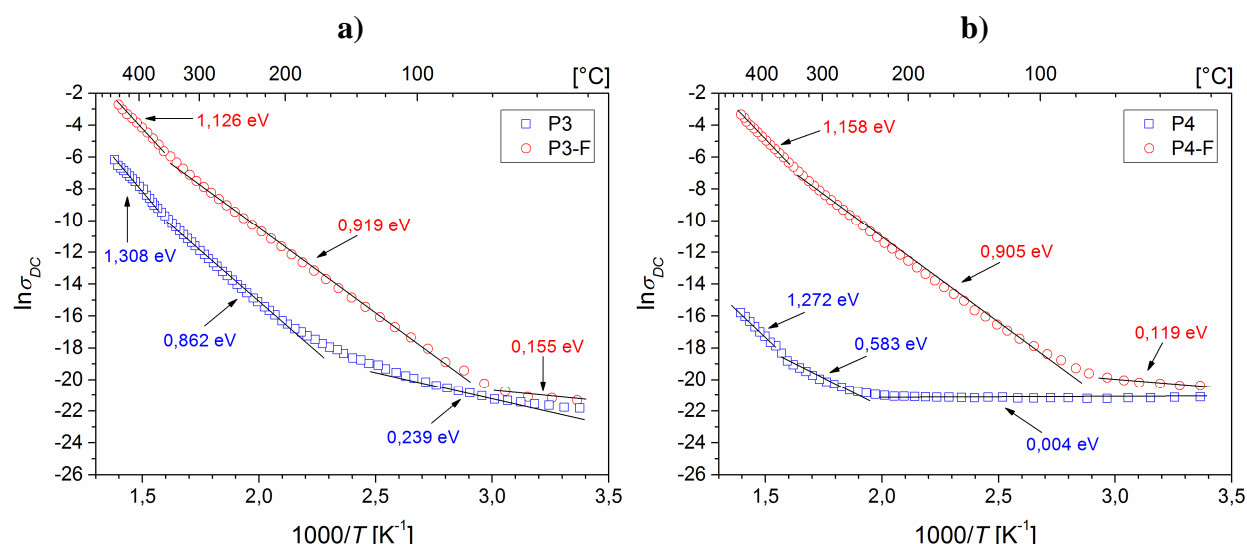
$$\sigma_{DC} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{\text{S}}{\text{m}} \right] \quad (47)$$

Następnie sporządzono wykresy $\ln \sigma_{DC}(1000/T)$ dla wszystkich otrzymanych próbek ceramicznych (Rys. 74a-b oraz Rys. 75a-b).

W temperaturze pokojowej wszystkie otrzymane ferroelektryczno-ferrimagnetyczne próbki wykazują podobne wartości przewodnictwa stałoprądowego, w porównaniu z ich ferroelektrycznymi odpowiednikami. Wraz ze wzrostem temperatury wartości stałoprądowej konduktywności σ_{DC} próbek z dodatkiem ferrimagnetycznego składnika zaczynają się zwiększać, co jest związane z mniejszą rezystywnością ferrytu niklowo-cynkowego w porównaniu z „czystymi” materiałami typu PZT. Na wykresach $\ln \sigma_{DC}(1000/T)$ widoczne są charakterystyczne anomalie (przebiegi krzywych) związane ze zmianą energii aktywacji E_a . Z nachylenia prostych w miejscach charakterystycznych przebiegów wyznaczono energię aktywacji E_a stosując zależność (34) przedstawioną w rozdziale 3.12.5.3 oraz korzystając z funkcji fitowania w programie OriginPRO.



Rys. 74. Zależność $\ln \sigma_{DC}(1000/T)$ dla otrzymanych ferroelektrycznych oraz ferroelektromagnetycznych próbek ceramicznych: a) P1, P1-F, b) P2, P2-F.



Rys. 75. Zależność $\ln \sigma_{DC}(1000/T)$ dla otrzymanych ferroelektrycznych oraz ferroelektromagnetycznych próbek ceramicznych: a) P3, P3-F, b) P4, P4-F.

Wartości energii aktywacji E_a widoczne są na poszczególnych wykresach (Rys. 74a-b, Rys. 75a-b) oraz zestawione w tabeli (Tabela 18).

Przeprowadzona analiza wykazała, że podczas przemiany fazowej obserwuje się zmiany energii aktywacji E_a . Zachodząca zmiana E_a podczas przemiany fazowej wiąże się z zachodzącą zmianą odległości międzyatomowych, jak również zmianą szerokości pasma energii wzbronionej w materiale. W skutek zaniku polaryzacji spontanicznej i struktury domenowej w paraelektrycznej fazie zmiane ulega również koncentracja i ruchliwość nośników.

Tabela 18. Wartości energii aktywacji E_a w poszczególnych zakresach temperatur.

Materiał	Energia aktywacji E_a [eV]		
	$T = 20^\circ\text{C} \div 100^\circ\text{C}$	$T = 100^\circ\text{C} \div 300^\circ\text{C}$	$T = 300^\circ\text{C} \div 450^\circ\text{C}$
P1	0,026	0,764	1,863
P1-F	0,336	1,142	1,607
P2	0,061	0,574	1,661
P2-F	0,297	0,931	1,262
P3	0,239	0,862	1,308
P3-F	0,155	0,919	1,126
P4	0,004	0,583	1,272
P4-F	0,119	0,905	1,158

Próbki z dodatkiem ferrytu posiadają wyższe wartości stałoprądowej konduktywności σ_{DC} oraz niższe wartości stałoprądowej rezystywności ρ_{DC} w porównaniu z „czystą” ceramiką PZT. Wyniki analizy parametrów stałoprądowego przewodnictwa zamieszczono poniżej (Tabela 19).

Tabela 19. Porównanie stałoprądowej konduktywności σ_{DC} oraz stałoprądowej rezystywności ρ_{DC} otrzymanych materiałów ceramicznych.

Material	σ_{DC} w T_p [S·m ⁻¹]	σ_{DC} w T_C [S·m ⁻¹]	ρ_{DC} w T_p [Ω·m]	ρ_{DC} w T_C [Ω·m]
P1	$2,697 \cdot 10^{-10}$	$4,611 \cdot 10^{-7}$	$3,835 \cdot 10^9$	$2,169 \cdot 10^6$
P1-F	$7,809 \cdot 10^{-10}$	$1,212 \cdot 10^{-2}$	$1,281 \cdot 10^9$	$1,072 \cdot 10^2$
P2	$3,942 \cdot 10^{-11}$	$3,335 \cdot 10^{-10}$	$2,537 \cdot 10^{10}$	$2,108 \cdot 10^9$
P2-F	$3,988 \cdot 10^{-10}$	$4,734 \cdot 10^{-5}$	$2,508 \cdot 10^9$	$2,112 \cdot 10^4$
P3	$3,307 \cdot 10^{-10}$	$8,733 \cdot 10^{-5}$	$3,024 \cdot 10^9$	$1,145 \cdot 10^4$
P3-F	$5,459 \cdot 10^{-10}$	$3,482 \cdot 10^{-3}$	$1,832 \cdot 10^9$	$2,875 \cdot 10^2$
P4	$6,723 \cdot 10^{-10}$	$1,411 \cdot 10^{-8}$	$1,531 \cdot 10^9$	$7,093 \cdot 10^7$
P4-F	$1,402 \cdot 10^{-9}$	$7,179 \cdot 10^{-4}$	$7,133 \cdot 10^8$	$1,393 \cdot 10^3$

4.3.2.4. Podsumowanie badań elektrycznych

Na otrzymanych ferroelektrycznych oraz ferroelektromagnetycznych próbkach ceramicznych przeprowadzono następujące badania elektryczne: analiza przenikalności elektrycznej ε i tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$, analiza ferroelektrycznej pętli histerezy $P(E)$ oraz analiza przewodnictwa stałoprądowego.

Analizując wyniki przenikalności elektrycznej ε można stwierdzić, iż materiały typu PZT, tj. P1, P2, P3 oraz P4 charakteryzują się przemianą fazową zachodzącą w wąskim zakresie temperatur. W przypadku materiałów P1, P3 oraz P4 temperatura przejścia fazowego T_C ma miejsce powyżej 300°C, w przypadku materiału P2 przemiana fazowa zachodzi w temperaturze powyżej 200°C. Otrzymane materiały ferroiczne (P1, P2, P3, P4) cechują się niskimi wartościami strat dielektrycznych $\tan\delta$, zarówno w temperaturze pokojowej T_p , jak i w temperaturze przejścia fazowego T_C . Wprowadzenie składnika ferrimagnetycznego – ferrytu niklowo-cynkowego w ilości 10% wag. do otrzymanych materiałów typu PZT spowodowało zwiększenie wartości strat dielektrycznych we wszystkich otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych składach. Jednakże straty dielektryczne do temperatury $T = 100^\circ\text{C}$ w tych materiałach nadal pozostają na względnie niskim poziomie. Ferryt spowodował również rozmycie przemiany fazowej oraz obniżenie maksymalnej (największe w materiale P2-F). Składnik magnetyczny nie spowodował wystąpienia dyspersji w żadnym z otrzymanych składów.

W przypadku badań ferroelektrycznych pętli histerezy otrzymane materiały ferroelektryczne cechują się różnymi właściwościami. Materiał P1 klasyfikuje się jako materiał o średniej twardości ferroelektrycznej, z kolei materiał P2 jest zaliczany do materiałów ferroelektrycznie miękkich. Natomiast materiał P3 odznacza się pętlą histerezy charakterystyczną dla liniowych materiałów dielektrycznych z niewielkimi stratami. Materiał P4 jest zaliczany do materiałów ferroelektrycznie

średnio miękkich, przy zewnętrznym polu $E = 3,5 \text{ kV/mm}$ rozpoczyna się proces nasycania pętli histerezy. Dodatek ferrytu we wszystkich składach ferroelektromagnetycznych spowodował obniżenie wartości polaryzacji resztkowej P_R oraz polaryzacji maksymalnej P_M . Ferroelektryczne pętle histerezy przyjęły kształt charakterystyczny dla dielektryków liniowych ze stratami. Obniżenie wartości polaryzacji resztkowej P_R może być spowodowane zwiększeniem strat dielektrycznych lub też pojawieniem się wakansów tlenowych za sprawą utleniania $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ i tym samym zwiększeniem ładunku przestrzennego, co z kolei prowadzi do blokowania ścian domenowych, przez co ich obrót jest utrudniony [183].

Analiza stałoprądowego przewodnictwa w funkcji temperatury wykazała, iż składnik magnetyczny (ferryt) wpłynął na wartości stałoprądowej konduktywności σ_{DC} powodując zwiększenie przewodnictwa elektrycznego w otrzymanych materiałach ferroelektryczno-ferrimagnetycznych w całym zakresie temperatur. Ma to odzwierciedlenie również w obliczonych wartościach energii aktywacji E_a .

4.3.3. Badania piezoelektryczne

4.3.3.1. Polaryzowanie ceramicznych próbek

Proces polaryzowania próbek ceramicznych na bazie proszku typu PZT przeprowadzono metodą wysokonapięciową (niskotemperaturową). Wybrano tę metodę ze względu na:

- a) wysoką temperaturę przejścia fazowego otrzymanych materiałów ceramicznych (powyżej 200°C),
- b) ograniczoną temperaturę pracy środowiska polaryzowania – oleju metylosilikonowego (około 180°C).

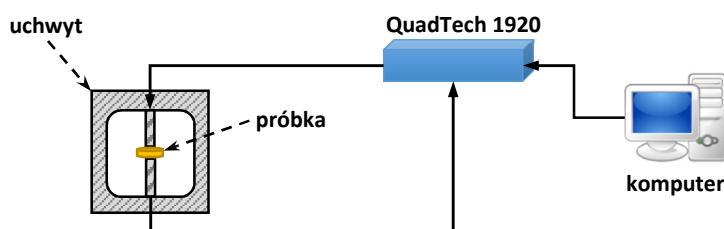
Parametry polaryzowania, tj. wartość natężenia pola elektrycznego E_{pol} , temperatura polaryzowania T_{pol} oraz czas polaryzowania t_{pol} dobierano na drodze eksperymentalnej. Do procesu polaryzowania próbek użyto zasilacza wysokiego napięcia Heops-5B6 (Matsusada Precision Inc.), który miał zabezpieczenie w postaci automatycznego wyłącznika pola elektrycznego w momencie elektrycznego (lub cieplnego) przebicia. W rezultacie ustalono następujące warunki polaryzowania otrzymanych próbek ceramicznych:

- a) wartość natężenia pola elektrycznego $E_{pol} = 3,5 \text{ kV/mm}$ (pole elektryczne było przyłożone do próbki również podczas chłodzenia),
- b) temperatura polaryzowania $T_{pol} = 80^\circ\text{C}$,
- c) czas polaryzowania $t_{pol} = 2 \text{ h}$,
- d) środowisko polaryzowania: olej metylosilikonowy (Polsil OM 500).

Polaryzowanie próbek ceramicznych było również konieczne do przeprowadzenia badań efektu magnetoelektrycznego (wyniki badań efektu ME przedstawiono w rozdziale 4.3.5 niniejszej dysertacji).

4.3.3.2. Parametry piezoelektryczne

Pomiary parametrów piezoelektrycznych wszystkich spolaryzowanych próbek ceramicznych przeprowadzono metodą rezonansu-antyrezonansu. W celu wyznaczenia częstotliwości rezonansu f_r , antyrezonansu f_a oraz częstotliwości pierwszego overtenu f_h (kolejny rezonans na wyższych częstotliwościach) wykorzystano stanowisko pomiarowe oparte na mostku typu QuadTech 1920 Precision LCR Meter (Rys. 76).



Rys. 76. Schemat stanowiska do pomiaru parametrów piezoelektrycznych metodą rezonansu-antyrezonansu.

Warunki pomiarowe parametrów piezoelektrycznych były następujące:

- temperatura $T = 25^\circ\text{C}$,
- zakres częstotliwości pomiarowych f : $100\text{ kHz} \div 800\text{ kHz}$.

Obliczenia parametrów piezoelektrycznych wykonano w programie MathCad stosując wzory zamieszczone w pracach [147, 184].

Współczynnik sprzężenia elektromechanicznego:

$$k_p = \sqrt{\left[\frac{f_a^2 - f_r^2}{\left[\frac{2 \cdot (1 + \sigma)}{\eta^2 - (1 - \sigma^2)} \right] \cdot f_a^2} \right]} \quad (48)$$

gdzie:

k_p – współczynnik sprzężenia elektromechanicznego,

f_a – częstotliwość antyrezonansu [Hz],

f_r – częstotliwość rezonansu [Hz],

σ – współczynnik Poissona,

η – najmniejszy dodatni pierwiastek równania cząstkowego.

Moduły piezoelektryczne:

$$d_{31} = \frac{1}{2} \cdot k_p \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{1 - \sigma} \cdot \sqrt{\varepsilon_{33}^T} \cdot \sqrt{S_{11}^E} \left[\frac{\text{C}}{\text{N}} \right] \quad (49)$$

gdzie:

d_{31} – moduł piezoelektryczny,

ε_{33}^T – przenikalność elektryczna próbki, w $T = 0$,

S_{11}^E – tensor podatności sprężystej, przy $E = 0$.

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}^T} \left[\frac{\text{Vm}}{\text{N}} \right] \quad (50)$$

gdzie:

g_{31} – moduł piezoelektryczny.

Tensor podatności sprężystej:

$$S_{11}^E = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\eta^2}{\left[f_r^2 \left[r^2 \left[\pi^2 [\rho \cdot (-1 + \sigma^2)] \right] \right] \right]} \left[\text{m}^2 \text{N} \right] \quad (51)$$

gdzie:

S_{11}^E – tensor podatności sprężystej,

r – promień próbki,

ρ – gęstość próbki.

Dobroć mechaniczna:

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi \cdot f_r \cdot Z_m \cdot C \cdot (f_a^2 - f_r^2)} \quad (52)$$

gdzie:

Q_m – współczynnik dobroci mechanicznej,

f_a – częstotliwość antyrezonansu [Hz],

f_r – częstotliwość rezonansu [Hz],

Z_m – impedancja próbki w f_r [Ω],

C – pojemność próbki [F].

W poniższej tabeli (Tabela 20) przedstawiono parametry piezoelektryczne dla poszczególnych próbek ferroicznych oraz ferroelektromagnetycznych materiałów ceramicznych.

Tabela 20. Parametry piezoelektryczne dla otrzymanych próbek ceramicznych.

Materiał	k_p [-]	$d_{31} \times 10^{-12}$ [C/N]	$g_{31} \times 10^{-3}$ [Vm/N]	$S_{11}^E \times 10^{-12}$ [m ² /N]	Q_m [-]
P1	0,58	114,47	12,21	13,92	205,23
P1-F	0,29	18,81	3,95	9,73	192,77
P2	0,44	201,96	5,53	18,41	180,34
P2-F	0,35	61,59	3,49	12,96	114,33
P3	0,36	46,46	8,87	10,23	636,43
P3-F	0,29	17,37	3,37	9,58	343,93
P4	0,59	119,84	12,25	14,35	515,71
P4-F	0,31	20,53	3,44	7,82	365,35

4.3.3.3. Podsumowanie badań piezoelektrycznych

Otrzymane ferroelektryczne oraz ferroelektromagnetyczne materiały ceramiczne zostały poddane procesowi polaryzowania w celu wytworzenia makroskopowego stanu polarnego. Proces polaryzowania wszystkich próbek przeprowadzono w jednakowych warunkach, celem prawidłowego porównania badań piezoelektrycznych. Materiały P1, P2, P3, P4 charakteryzują się wysokimi wartościami współczynnika sprzężenia elektromechanicznego k_p , modułów piezoelektrycznych d_{31} , g_{31} oraz dobroci mechanicznej Q_m . W przypadku otrzymanych materiałów z dodatkiem ferrytu stwierdzono obniżenie wszystkich parametrów piezoelektrycznych. Prawdopodobnie wydłużenie czasu polaryzowania t_{pol} lub zastosowanie wyższego natężenia pola elektrycznego E_{pol} pozwoliłoby uzyskać większe wartości tych parametrów, jednakże ze względu na wyższe przewodnictwo elektryczne (w porównaniu z otrzymanymi materiałami ferroicznymi) i łatwość elektrycznego przebicia nie było to możliwe do przeprowadzenia.

4.3.4. Badania magnetyczne

4.3.4.1. Magnetyzacja

Pomiar magnetyzacji ferroelektromagnetycznych próbek ceramicznych w funkcji temperatury $M(T)$ przeprowadzono na magnetometrze SQUID QD-MPMS-XL-7AC firmy Quantum Design (Rys. 77a) oraz przy użyciu magnetycznej wagi Faraday'a (Rys. 77b).

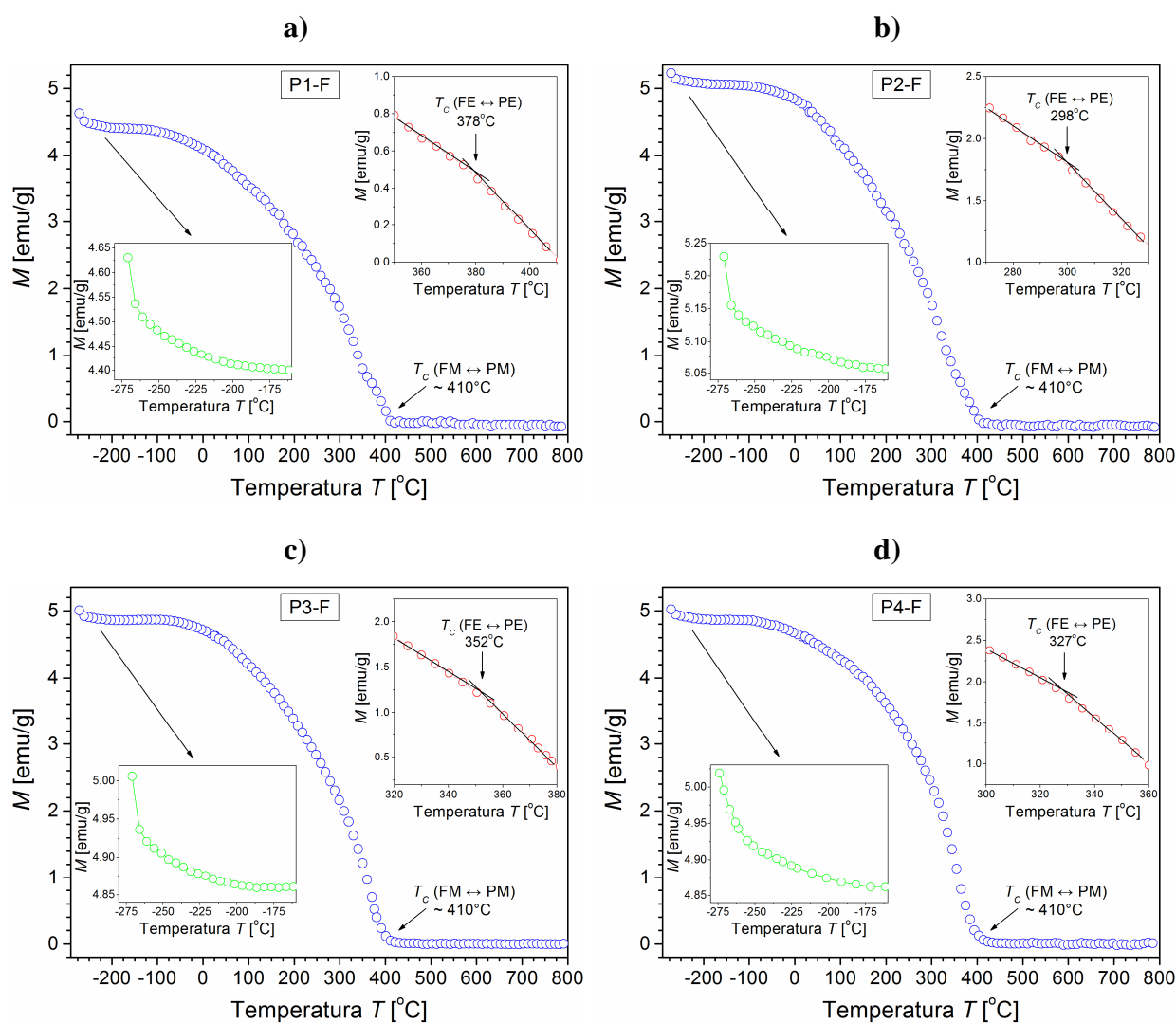
Warunki pomiarowe magnetyzacji M były następujące:

- zakres temperatur ΔT : $-271^\circ\text{C} \div 27^\circ\text{C}$ – magnetometr SQUID,
 $27^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$ – magnetyczna waga Faraday'a,
- natężenia zewnętrznego pola magnetycznego $H = 1 \text{ kOe}$.



Rys. 77. a) Magnetometr SQUID QD-MPMS-XL-7AC [185], b) magnetyczna waga Faraday'a.

Na poniższych rysunkach (Rys. 78a-d) przedstawiono wyniki pomiaru magnetyzacji w funkcji temperatury $M(T)$ otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałów ceramicznych.



Rys. 78. Zależność magnetyzacji M w funkcji temperatury dla otrzymanych ferroelektromagnetycznych próbek ceramicznych: a) P1-F, b) P2-F, c) P3-F, d) P4-F.

Temperaturowe zależności magnetyzacji $M(T)$ ferroelektromagnetycznych materiałów mają podobne przebiegi. Na wykresach widoczne są charakterystyczne punkty przegięcia świadczące o zachodzących zjawiskach w próbkach ceramicznych.

1. Występowanie anomalii – przegięcie krzywej poniżej -180°C świadczące o występowaniu w objętości próbek (oprócz dużych ziaren z domenami o uporządkowaniu ferro/ferrimagnetycznym) mniejszych nieoddziaływających ziaren wykazujących właściwości para lub superparamagnetyczne (lewy dolny róg na Rys. 78a-d) [186].
2. Występowanie anomalii – przegięcia krzywej w około $T = 410^{\circ}\text{C}$ odpowiadające za przejście fazowe z fazy ferro/ferrimagnetycznej (FM) do fazy paramagnetycznej (PM).
3. Występowanie powyżej temperatury pokojowej niewielkiej anomalii w temperaturach odpowiadających przejściom fazowym materiałów ferroelektrycznych z fazy ferroelektrycznej (FE) do fazy paraelektrycznej (PE) – zachowanie to może świadczyć o wpływie podukładu elektrycznego na właściwości magnetyczne otrzymanych próbek ceramicznych (prawy górny róg na Rys. 78a-d).

Największe wartości namagnesowania M można odnotować dla temperatury bliskiej zera absolutnego: -273°C . Od około -130°C następuje powolny spadek wartości magnetyzacji M , aż do wspomnianej wyżej temperatury przejścia fazowego (z fazy ferro/ferrimagnetycznej (FM) do fazy paramagnetycznej (PM)), powyżej której otrzymane próbki ceramiczne tracą swoje właściwości magnetyczne. Zmniejszanie namagnesowania ze wzrostem temperatury jest związane ze zwiększonym ruchem termicznym momentów magnetycznych. Jest to typowa zależność dla materiałów, w których dominuje sygnał pochodzący od składnika ferrimagnetycznego [187–189]. Materiał P2-F wykazuje największe wartości namagnesowania M w zakresie temperatur pomiędzy -271°C , a 27°C .

Tabela 21. Wartości magnetyzacji M w funkcji temperatury.

Materiał	Magnetyzacja M [emu/g]				
	$T = -271^{\circ}\text{C}$	$T = -173^{\circ}\text{C}$	$T = 27^{\circ}\text{C}$	$T = T_C$ (FE-PE)	$T = T_C$ (FM-PM)
P1-F	4,631	4,402	3,986	0,482	0,011
P2-F	5,227	5,059	4,733	1,807	0,016
P3-F	5,006	4,859	4,624	1,195	0,043
P4-F	5,019	4,862	4,576	1,861	0,089

Analizując wykresy, jak i wartości liczbowe magnetyzacji M w charakterystycznych temperaturach (Tabela 21) można stwierdzić, iż wprowadzenie składnika ferrimagnetycznego – ferrytu niklowo-cynkowego w ilości 10% wag. do materiałów ferroicznych typu PZT umożliwia nabycie magnetycznych właściwości, których efekt jest podobny dla wszystkich otrzymanych składów ceramicznych.

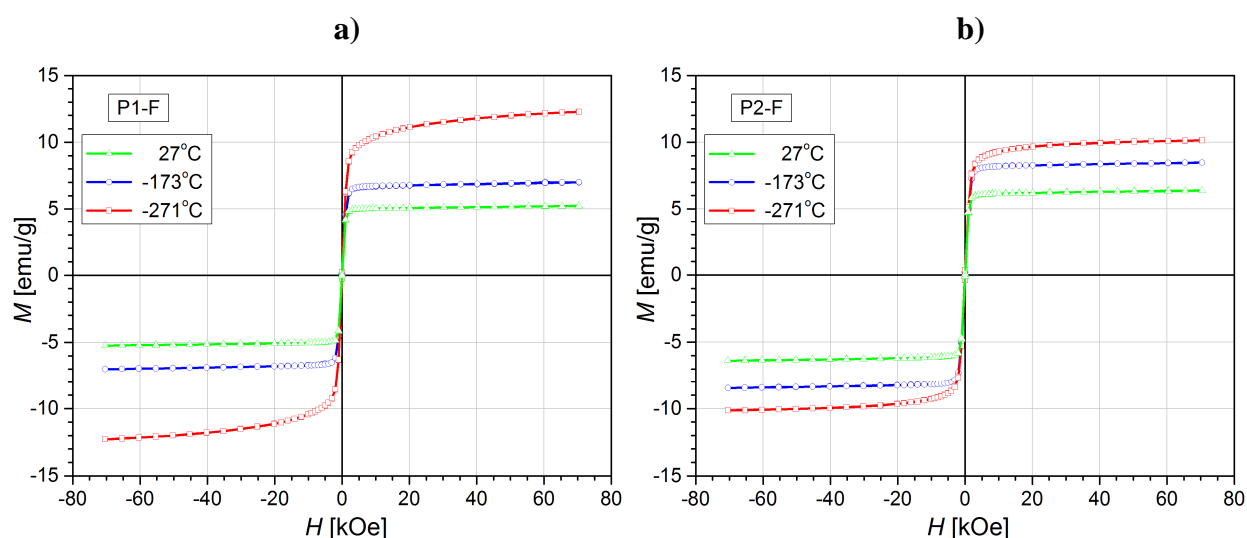
4.3.4.2. Magnetyczna pętla histerezy

Pomiar magnetycznej pętli histerezy ferroelektromagnetycznych próbek ceramicznych w polu magnetycznym $M(H)$ przeprowadzono na magnetometrze SQUID QD-MPMS-XL-7AC firmy Quantum Design.

Warunki pomiarowe magnetycznej pętli histerezy były następujące:

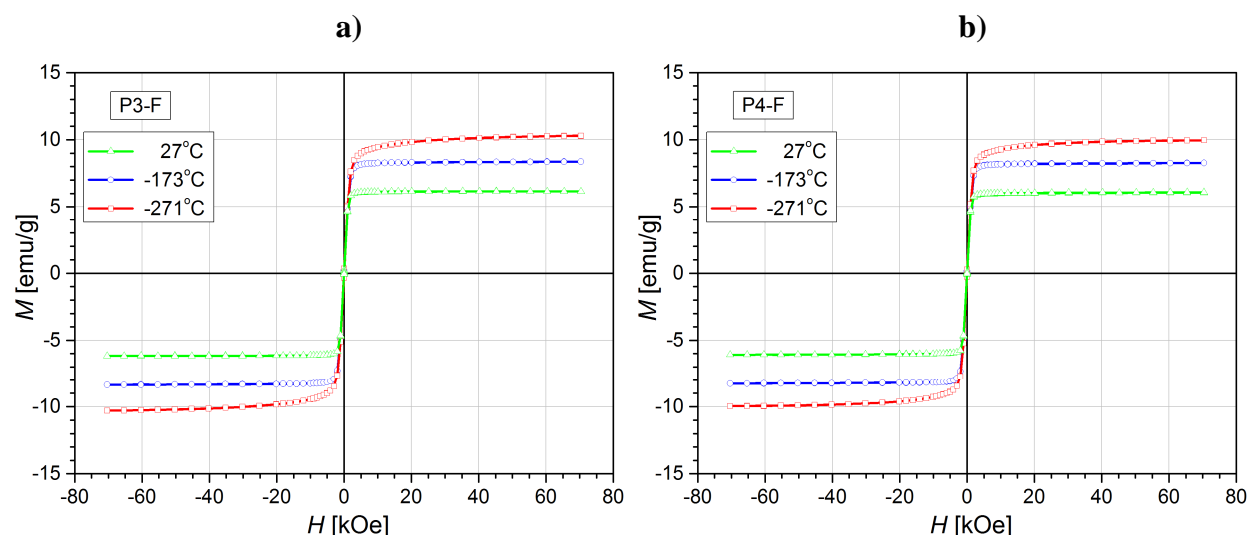
- zakres temperatur ΔT : $-271^{\circ}\text{C} \div 27^{\circ}\text{C}$,
- natężenia zewnętrznego pola magnetycznego $H = 0 \div 70 \text{ kOe}$.

Na rysunkach (Rys. 79a, b oraz Rys. 80a, b) przedstawiono wyniki pomiaru magnetycznej pętli histerezy $M(H)$ otrzymanych materiałów ceramicznych. W strukturze domenowej próbki w słabych polach magnetycznych wzrost namagnesowania jest spowodowany wzrostem domen, których namagnesowanie jest zgodnie ze zwrotem wektora natężenia zewnętrznego pola magnetycznego H , kosztem tych domen, które posiadają namagnesowanie o zwrocie przeciwnym. W silnych polach magnetycznych zmiany namagnesowania są nieodwracalne i związane są z mechanizmem obrotu kierunku namagnesowania domen, które dążą do równoległego ustawienia do kierunku działającego zewnętrznego pola magnetycznego. W procesie tym namagnesowanie osiąga stan nasycenia [186].



Rys. 79. Magnetyczne pętli histerezy dla ferroelektromagnetycznych materiałów: a) P1-F, b) P2-F.

Magnetyczne pętle histerezy dla wszystkich otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych składów ceramicznych wykazują kształt charakterystyczny dla materiałów magnetycznie miękkich – wąska pętla histerezy, z niewielkimi wartościami pola koercji H_C . Wraz ze wzrostem temperatury maleją wszystkie parametry opisujące magnetyczną pętlę histerezy, tj. magnetyzacja nasycenia M_S , magnetyzacja remanentna M_R oraz pole koercji H_C .



Rys. 80. Magnetyczne pętle histerezy dla ferroelektromagnetycznych materiałów: a) P3-F, b) P4-F.

W przypadku próbek P2-F, P3-F oraz P4-F (Rys. 79b oraz Rys. 80a, b) otrzymano wyniki bardzo zbliżone, zarówno pod względem wartości spontanicznej magnetyzacji M_S , magnetyzacji remanentnej M_R czy też pola koercji H_C . Natomiast w próbce P1-F stwierdzono najmniejsze wartości magnetyzacji remanentnej M_R oraz natężenia pola koercji H_C we wszystkich temperaturach badania magnetycznej pętli histerezy.

W poniższych tabelach (Tabela 22 – Tabela 24) przedstawiono wartości poszczególnych parametrów otrzymanych magnetycznych pętli histerezy w temperaturach T : -271°C , -173°C oraz 27°C .

Tabela 22. Zestawienie wartości M_S , M_R oraz H_C w temperaturze $T = -271^\circ\text{C}$.

Materiał	M_S [emu/g]	M_R [emu/g]	H_C [kOe]
	$T = -271^\circ\text{C}$		
P1-F	11,012	0,202	0,032
P2-F	9,644	0,334	0,062
P3-F	9,777	0,313	0,060
P4-F	9,523	0,233	0,043

Tabela 23. Zestawienie wartości M_S , M_R oraz H_C w temperaturze $T = -173^\circ\text{C}$.

Materiał	M_S [emu/g]	M_R [emu/g]	H_C [kOe]
	$T = -173^\circ\text{C}$		
P1-F	6,729	0,115	0,025
P2-F	8,227	0,205	0,039
P3-F	8,283	0,209	0,041
P4-F	8,221	0,154	0,032

Tabela 24. Zestawienie wartości M_S , M_R oraz H_C w temperaturze $T = 27^\circ\text{C}$.

Materiał	M_S [emu/g]	M_R [emu/g]	H_C [kOe]
	$T = 27^\circ\text{C}$		
P1-F	5,046	0,021	0,005
P2-F	6,172	0,059	0,013
P3-F	6,157	0,062	0,012
P4-F	6,012	0,032	0,007

4.3.4.3. Podsumowanie badań magnetycznych

Badania magnetyczne w szerokim zakresie temperatur otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów wykazały, iż zawartość składnika magnetycznego w ilości 10% wag. w tego typu materiałach jest wystarczająca aby wywołać widoczne właściwości magnetyczne. Analiza magnetyzacji w funkcji temperatury $M(T)$ ujawniła występowanie anomalii w pewnych temperaturach. Szczególnie istotna jest niewielka anomalia występująca w okolicach ferroelektrycznych przemian fazowych (z fazy ferroelektrycznej (FE) do fazy paraelektrycznej (FP)), co może świadczyć o korelacji pomiędzy podukładem elektrycznym i magnetycznym w otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałach. Pomimo jednakowej ilości ferrytu w składach ceramicznych próbka P2-F wykazuje największe namagnesowanie pomiędzy temperaturą -271°C , a temperaturą pokojową. W pozostałych próbkach wartości są nieznacznie mniejsze.

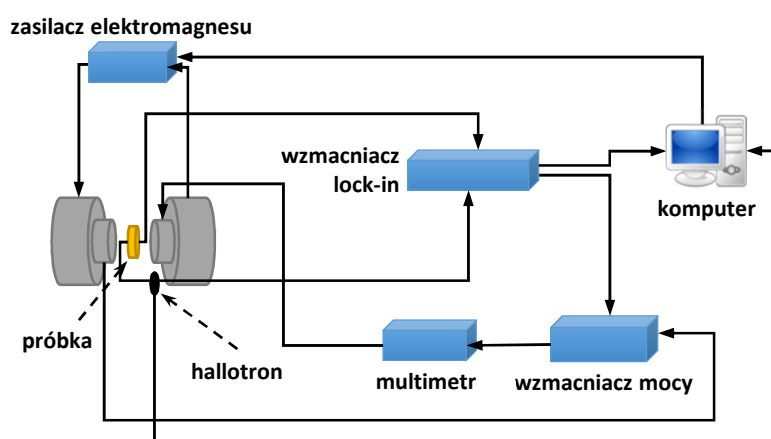
Badania magnetycznej pętli histerezy potwierdziły przynależność otrzymanego ferrytu do materiałów magnetycznie miękkich o wąskiej pętli histerezy magnetycznej. Otrzymane wyniki dla wszystkich ferroelektromagnetycznych próbek są zbliżone do siebie.

4.3.5. Badania efektu magnetoelektrycznego

Wielkość efektu magnetoelektrycznego w dwufazowych materiałach jest określona przez właściwości magnetostrykcyjne i piezoelektryczne materiału. Naprężenia generowane w podsystemie piezoelektrycznym są wynikiem mechanicznego sprzężenia pomiędzy podsystemem magnetostrykcyjnym i piezoelektrycznym oraz w głównej mierze zależą od właściwości mechanicznych podsystemu piezoelektrycznego. Naprężenia powodują wzrost polaryzacji domen w kierunku rozciągania i spadku polaryzacji domen w kierunku ściskania. Zmiana polaryzacji jest związana ze zmianą gęstości ładunków elektrycznych w pobliżu ścian domenowych, co jest przyczyną indukowania pola elektrycznego w całych domenach [187].

Badania efektu magnetoelektrycznego, czyli wyznaczenie napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} przeprowadzono wykorzystując dynamiczną metodę pomiaru. Spolaryzowane w kierunku prostopadłym do swych płaskich powierzchni próbki umieszczano w zewnętrznym, stałym polu magnetycznym H_{DC} wygenerowanym przez elektromagnes oraz sinusoidalnie zmiennym polu magnetycznym H_{AC} wytworzonym przez cewki Helmholtza. Pomiędzy powierzchniami próbek ceramicznych generowane było napięcie wywołane efektem magnetoelektrycznym. Napięcie mierzono przy pomocy wzmacniacza fazoczułego typu lock-in (model SR 830 firmy Stanford Research System) pracującego w modzie różnicowym z rezystancją wejściową 100 M Ω i pojemnością 25 pF. Natomiast pomiar natężenia pola magnetycznego sinusoidalnie zmiennego H_{AC} , jak i stałego H_{DC} przeprowadzono przy użyciu hallotronowego miernika pola SM 102 firmy Asonik [187].

Pomiary efektu magnetoelektrycznego wykonano dla różnych wartości natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} oraz dla różnych częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{AC} . Stałe (DC) oraz zmienne (AC) pole magnetyczne było podawane prostopadle do powierzchni analizowanych próbek ceramicznych.



Rys. 81. Schemat stanowiska do pomiaru efektu magnetoelektrycznego [161].

Powyżej (Rys. 81) przedstawiono schemat stanowiska wykorzystanego do pomiaru napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} .

Warunki pomiarowe napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} były następujące:

1. W przypadku zależności α_{ME} od natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} :
 - a) temperatura $T = 20^\circ\text{C}$,
 - b) zakres natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} : $0 \div 4,5 \text{ kOe}$,
 - c) natężenie zmiennego pola magnetycznego $H_{AC} = 5 \text{ Oe}$,
 - d) częstotliwość zmiennego pola magnetycznego $f = 1 \text{ kHz}$.
2. W przypadku zależności α_{ME} od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{AC} :
 - a) temperatura $T = 20^\circ\text{C}$,
 - b) natężenie stałego pola magnetycznego $H_{DC} = 1,2 \text{ kOe}$,
 - c) natężenie zmiennego pola magnetycznego $H_{AC} = 5 \text{ Oe}$,
 - d) zakres częstotliwości zmiennego pola magnetycznego f : $100 \text{ Hz} \div 10 \text{ kHz}$.

Napięciowy współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} obliczano na podstawie wzoru:

$$\alpha_{ME} = \frac{V}{H_{AC} \cdot d} \left[\frac{\text{mV}}{\text{cm} \cdot \text{Oe}} \right] \quad (53)$$

gdzie:

V – napięcie generowane w wyniku efektu magnetoelektrycznego,

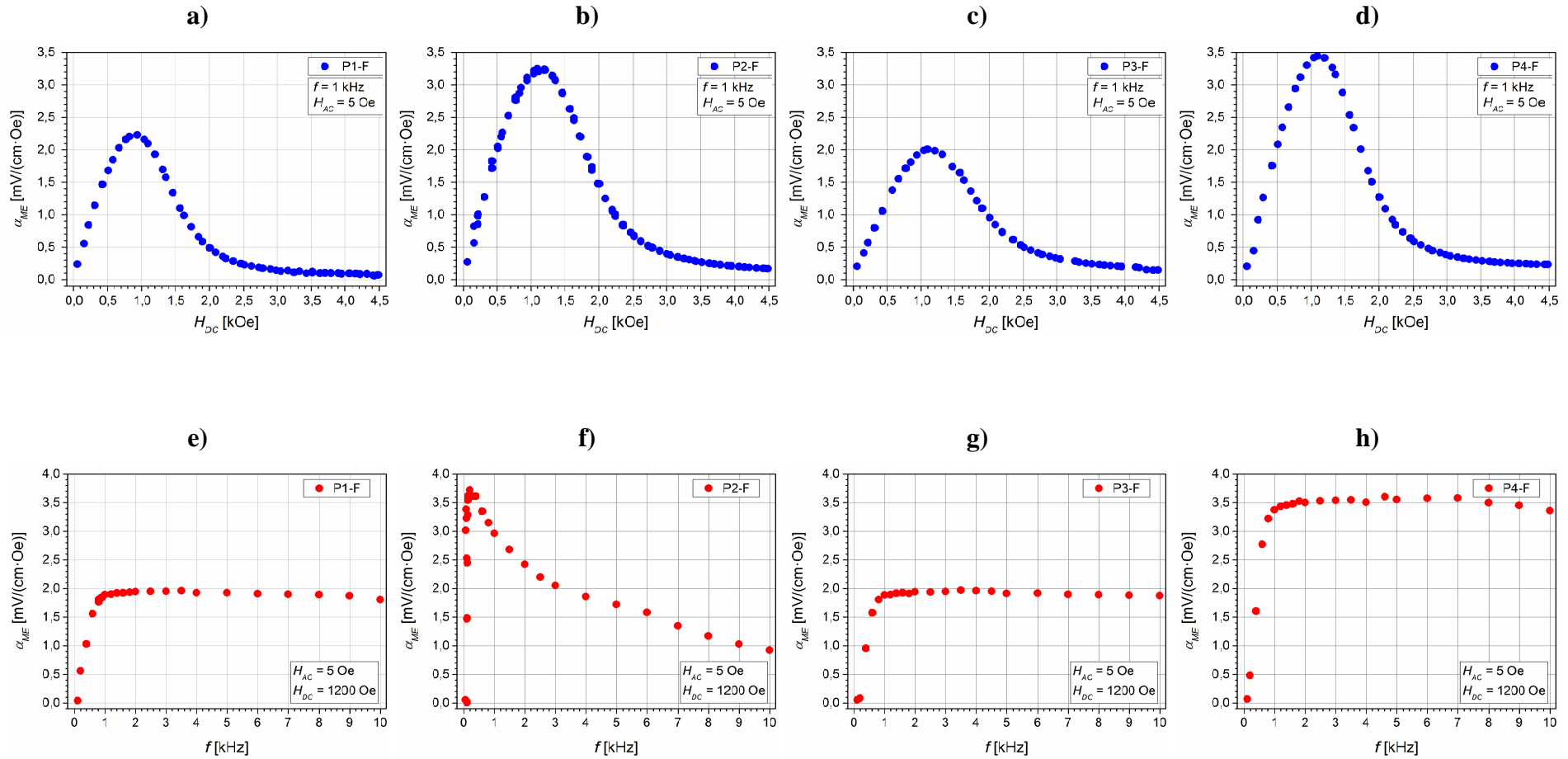
H_{AC} – amplituda natężenia sinusoidalnie zmiennego pola magnetycznego,

d – grubość próbki.

W otrzymanych ferroelektromagnetycznych próbkach, w niskich polach magnetycznych, napięciowy współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} silnie wzrasta, osiągając maksimum w okolicach $H_{DC} = 1,1 \text{ kOe}$ (w przypadku składu P1-F około $0,95 \text{ kOe}$) – Rys. 82a-d. Po tym maksimum obserwuje się spadek wartości α_{ME} . Jest to bardzo dobrze znane zjawisko występujące w ferrytach o strukturze spinelu, gdzie współczynnik magnetostrykcyjny osiąga swój stan maksymalny w pewnej wartości pola magnetycznego. Przy dalszym zwiększaniu natężenia stałego pola magnetycznego następuje zmniejszenie magnetostrykcji materiału [113].

Podobne rezultaty badań magnetoelektrycznych, wykresy zależności $\alpha_{ME}(H_{DC})$, dla materiałów ferroelektromagnetycznych otrzymali autorzy prac [np. 113, 115, 124].

Dla próbek P1-F, P3-F oraz P4-F na wykresach $\alpha_{ME}(f)$ (Rys. 82e, g, h) wartość współczynnika magnetoelektrycznego wzrasta gwałtownie ze wzrostem częstotliwości (od 100 Hz do 1 kHz) zmiennego pola magnetycznego H_{AC} i osiąga maksimum dla $f = 1 \text{ kHz}$.



Rys. 82. Zależność napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od natężenia stałego pola magnetycznego H_{DC} przy częstotliwości $f = 1$ kHz w zmiennym polu magnetycznym $H_{AC} = 5$ Oe (a – d) oraz zależność napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{AC} przy stałym polu magnetycznym $H_{DC} = 1200$ Oe dla otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałów (e – h): a, e – próbka P1-F; b, f – próbka P2-F; c, g – próbka P3-F; d, h – próbka P4-F.

Po tym maksimum wartości współczynnika α_{ME} utrzymują się na stałym poziomie w przedziale 1 kHz – 10 kHz. Największe wartości współczynnika α_{ME} uzyskano dla materiału P4-F. Nieco odmienny przebieg można zaobserwować dla próbki P2-F ((Rys. 82f), gdzie po osiągnięciu maksimum dla częstotliwości $f = 25$ Hz następuje systematyczny spadek wartości α_{ME} aż do częstotliwości $f = 10$ kHz.

Przeważnie sprzężenie magnetoelektryczne pomiędzy podukładem elektrycznym, a magnetycznym wzrasta z częstotliwością zmiennego magnetycznego pola (AC), a następnie zmniejsza się. Występowanie tego maksimum jest następstwem procesu rozładowania ładunku elektrycznego zgromadzonego na powierzchni badanych próbek, który może być spowodowany przez efekty rezystancyjne (przy niskich częstotliwościach pomiarowych) lub przez efekty pojemnościowe (przy wysokich częstotliwościach pomiarowych) [75, 161].

Wyznaczenie współczynnika α_{ME} , jak również określenie częstotliwości f zmiennego pola magnetycznego AC przy której otrzymujemy największe wartości α_{ME} , jest potrzebne do określenia zakresu potencjalnych możliwości aplikacyjnych danego materiału. Dlatego tak ważne jest poszukiwanie materiałów, które wykazują wysokie wartości napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} w słabym polu magnetycznym. Otrzymanie wysokich wartości napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} w przypadku mieszaniny proszków (ferroelektrycznego i ferrimagnetycznego) jest ograniczone ze względu na różne typy struktur (perowskit/spinel) oraz wzajemną dyfuzję jonów z fazy ferroelektrycznej do fazy magnetycznej (i na odwrót) [117]. Według doniesień grup badawczych z całego świata wartości napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} można dodatkowo poprawić poprzez:

- a) zastosowanie szczególnych technik w procesie technologicznym otrzymywania materiałów ceramicznych np. zastosowanie spiekania na gorąco pod ciśnieniem (HUP) lub iskrowego spiekania plazmowego (SPS),
- b) zastosowanie silniejszych pól polaryzujących E_{pol} lub dłuższych czasów polaryzowania t_{pol} ,
- c) zastosowanie ferrytów o innym składzie chemicznym.

4.3.5.1. Podsumowanie badań efektu magnetoelektrycznego

Analiza napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} wykazała, iż zastosowanie magnetycznie miękkiego ferrytu niklowo-cynkowego w ilości 10% wag. pozwoliło na zaistnienie efektu magnetoelektrycznego w otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałach. Pomimo zastosowania jednakowej ilości składnika magnetycznego oraz zastosowania takich samych warunków polaryzowania przebiegi $\alpha_{ME}(H_{DC})$ oraz $\alpha_{ME}(f)$ dla otrzymanych

ferroelektromagnetycznych składów różnią się. Różnice te wynikają z różnorodnego składu chemicznego ferroelektrycznych proszków, co związane jest z odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi i parametrami piezoelektrycznymi poszczególnych składów. Otrzymane wartości napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} w zależności od natężenia pola magnetycznego H_{DC} są wyższe niż w pracach [np. 124, 180, 190], lecz mniejsze niż przedstawione w pracach [np. 110, 117]. Jednakże, trudno jest dokonywać takiego porównania, gdyż brak jest publikacji naukowych dotyczących zarówno takiego samego składu chemicznego ferroelektrycznego składnika (typu PZT), jak i takiego samego składu chemicznego magnetycznego składnika (ferrytu). Otrzymane ferroelektromagnetyczne materiały mogą znaleźć perspektywistyczne zastosowanie aplikacyjne jako czujniki magnetyczne bądź przetworniki magnetoelektryczne.

5. WNIOSKI

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie i otrzymanie ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów ceramicznych charakteryzujących się niezerowym napięciowym współczynnikiem magnetoelektrycznym α_{ME} w temperaturze pokojowej. Jako fazę ferroelektryczną wybrano składy chemiczne bazujące na proszkach ceramicznych typu PZT z tzw. obszaru morfotropowego, charakteryzujące się wysokimi wartościami parametrów elektrofizycznych oraz wysoką aktywnością piezoelektryczną. Dodatkowo, podstawowe składy proszków ceramicznych typu PZT domieszkowano różnymi pierwiastkami w celu poprawienia właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych, np. ograniczenie rozrostu ziaren, zwiększenie rezystywności ceramiki czy zwiększenie (lub zmniejszenie) ferroelektrycznej twardości otrzymanych materiałów ceramicznych. Jako składnik magnetyczny wybrano i otrzymano ferryt niklowo-cynkowy ($\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$) należący do grupy materiałów magnetycznie miękkich charakteryzujący się wysoką rezystywnością oraz wysoką temperaturą przemiany fazowej.

W otrzymanych ferroelektryczno-ferrimagnetycznych składach ceramicznych faza ferroelektryczna stanowiła 90% wag., a faza magnetyczna 10% wag. Proces spiekania próbek ceramicznych zrealizowano metodą konwencjonalną, za pomocą spiekania bezciśnieniowego w atmosferze powietrza. Po przeprowadzonych badaniach właściwości fizykochemicznych, elektrycznych, piezoelektrycznych, magnetycznych, magnetoelektrycznych na otrzymanych próbkach ceramicznych można sformułować następujące wnioski końcowe:

1. Analiza termograwimetryczna proszków (czyli analiza termograwimetryczna TG, różnicowa termograwimetria DTG oraz różnicowa analiza termiczna DTA) wykazała całkowity ubytek masy (Δm) rzędu 1,1% ÷ 1,6%. Wszystkie analizowane ferroelektromagnetyczne proszki charakteryzowały się podobnymi przebiegami krzywych TG, DTG oraz DTA.
2. Analiza struktury krystalicznej otrzymanych materiałów ferroelektrycznych przeprowadzona za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich potwierdziła ich przynależność do grupy materiałów o strukturze typu perowskitu. Otrzymane materiały charakteryzują się strukturą charakterystyczną dla materiałów typu PZT z tzw. obszaru morfotropowego (mieszania faz R + T). Materiał magnetyczny, ferryt niklowo-cynkowy, wykazuje strukturę spinelu regularnego. Na otrzymanych dyfraktogramach ferroelektromagnetycznych materiałów widoczne są silne maksima pochodzące od składnika ferroelektrycznego oraz słabe maksima pochodzące od

- składnika magnetycznego. Przeprowadzona analiza rentgenowska wykluczyła obecność obcych faz, np. pirochloru lub faz pochodzących od nieprzereagowanych związków (np. podczas syntezy mieszaniny proszków).
3. Analiza mikrostruktury za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) wykazała, że otrzymane materiały ferroiczne (tj. P1, P2, P3, P4) cechują się dobrze wykryształizowanymi oraz gęsto upakowanymi ziarnami z wyraźnymi granicami oraz dużą jednorodnością w objętości próbek. Na mikrostrukturalnych obrazach SEM ferroelektryczno-ferrimagnetycznych materiałów widoczne jest losowe rozłożenie ziaren ferrytowych (bliskie równomiernego rozmieszczenia – co jest ważne w przypadku dwufazowych materiałów) o charakterystycznym piramidalnym kształcie, które otoczone są przez większe ziarna ferroelektryczne. W składach P2-F oraz P4-F widoczny jest duży stopień spieczenia mikrostrukturalnego składnika ferroelektrycznego. Pomimo tego, składki te charakteryzują się dobrymi parametrami elektrycznymi i magnetoelektrycznymi.
 4. Analiza EDS potwierdziła jakościowy i ilościowy skład chemiczny otrzymanych materiałów ceramicznych oraz wykluczyła udział obcych pierwiastków, jak również innych zanieczyszczeń. Świadczy to o prawidłowo dobranym i przeprowadzonym procesie technologicznym.
 5. Badania rozkładu pierwiastków metodą EPMA również wykazały, że ziarna ferrytowe rozkładają się w sposób przypadkowy, lecz bliski równomiernego rozmieszczenia w całej objętości próbki. W otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałach ceramicznych ziarna składnika magnetycznego (ferrytu) otoczone są ziarnami składnika ferroelektrycznego (ziarna materiału typu PZT). Jest to charakterystyczne dla ceramicznych kompozytów typu 0-3 o ferroelektrycznych i ferrimagnetycznych właściwościach.
 6. 10% wag. ferrytu niklowo-cynkowego w ferroelektromagnetycznych materiałach spowodowało obniżenie maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej ϵ_m oraz zwiększenie rozmycia przemiany fazowej w każdym z otrzymanych składów (największe obserwuje się w materiale P2-F). Składnik magnetyczny spowodował również zwiększenie wartości strat dielektrycznych. Jednakże straty dielektryczne do temperatury 100°C we wszystkich otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałach nadal pozostają na względnie niskim poziomie.

7. Składnik magnetyczny (ferryt) powoduje zmniejszenie rezystywności ferroelektromagnetycznych próbek. Fakt ten powoduje trudności występujące podczas procesu polaryzowania otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałów (ograniczenia związane z przykładaniem silnych pól elektrycznych, zwiększające prawdopodobieństwo wystąpienia przebicia elektrycznego), co z kolei wpływa na właściwości piezoelektryczne materiałów. Wartości parametrów piezoelektrycznych ferroelektromagnetycznych próbek ceramicznych są niższe, niż ich ferroelektryczne odpowiedniki.
8. Analiza właściwości magnetycznych otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałów wykazała, iż zawartość składnika magnetycznego w ilości 10% wag. w tego typu materiałach jest wystarczająca aby wywołać widoczne właściwości magnetyczne. Analiza magnetyzacji w funkcji temperatury $M(T)$ ujawniła występowanie anomalii w pewnych temperaturach. Szczególnie istotna jest niewielka anomalia występująca w okolicach ferroelektrycznych przemian fazowych (z fazy ferroelektrycznej (FE) do fazy paraelektrycznej (FP)), co może świadczyć o korelacji pomiędzy podukładem elektrycznym i magnetycznym w otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałach. Pomimo jednakowej ilości ferrytu w składach ceramicznych próbka P2-F wykazuje największe namagnesowanie w zakresie temperatur od -271°C do temperatury pokojowej. W pozostałych próbkach wartości są nieznacznie mniejsze. Badania magnetycznej pętli histerezy potwierdziły przynależność otrzymanych składów do grupy materiałów magnetycznie miękkich z wąską pętlą histerezy magnetycznej.
9. Analiza napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego α_{ME} wykazała, iż zastosowanie magnetycznie miękkiego ferrytu niklowo-cynkowego w ilości 10% wag. pozwoliło na zaistnienie efektu magnetoelektrycznego w otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałach. Pomimo zastosowania jednakowej ilości składnika magnetycznego oraz jednakowych warunków polaryzowania, przebiegi $\alpha_{ME}(H_{DC})$ oraz $\alpha_{ME}(f)$ otrzymanych ferroelektromagnetycznych materiałów nie są jednakowe. Jedną z przyczyn tego zachowania może być różnorodność składów chemicznych ferroelektrycznych proszków o odmiennych właściwościach i parametrach elektrofizycznych.

6. LITERATURA

- [1] D. Khomskii, *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*, Physics, 2, 20 (2009), 1–8
- [2] N. D'Souza, J. Atulasimha, S. Bandyopadhyay, *Four-state nanomagnetic logic using multiferroics*, Journal of Physics D: Applied Physics, 44, 26 (2011), 265001-1–265001-7
- [3] Y. K. Fetisov, D. A. Burdin, D. V. Chashin, N. A. Ekonomov, *High-Sensitivity Wideband Magnetic Field Sensor Using Nonlinear Resonance Magnetoelectric Effect*, Sensors Journal, IEEE, 14, 7 (2014), 2252–2256
- [4] K. Aizu, *Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals*, Physical Review B, 2, 3 (1970), 754–772
- [5] R. Pampuch, *Materiały ceramiczne oraz ich wpływ na rozwój inżynierii materiałowej w Polsce*, Polskie i światowe osiągnięcia nauki: nauki techniczne, Gliwice, 2010
- [6] Z. Surowiak, D. Bochenek, *Ferroelektromagnetyczne jednofazowe materiały inteligentne*, Materiały Ceramiczne, 59, 4 (2007), 128–142
- [7] J. Tichý, J. Erhart, Erwin Kittinger, J. Přívratká, *Fundamentals of Piezoelectric Sensorics – Mechanical, Dielectric and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials*, Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2010
- [8] W. S. Weiglhofer, A. Lakhtakia, *Introduction to Complex Mediums for Optics and Electromagnetics*, SPIE Press, Bellingham, 2003
- [9] H. Schmid, *On Ferrotoroidics and Elastotoroidic, Magnetotoroidic and Piezotoroidic Effects*, Ferroelectrics, 252 (2001), 41–50
- [10] H. Schmid, *Multi-ferroic magnetoelectrics*, Ferroelectrics, 163 (1994), 317–338
- [11] J. Przesławski, *Multiferroiki i nanoferroiki*, Opracowanie w ramach projektu „Rozwój potencjału i oferty edukacyjnej Uniwersytetu Wrocławskiego szansą zwiększenia konkurencyjności Uczelni” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław
- [12] D. Bochenek, *Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2012
- [13] K. F. Wang, J.-M. Liu, Z. F. Ren, *Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders*, Advances in Physics, 58, 4 (2009), 321–448
- [14] https://www.lpem.espci.fr/ocg/res_mf_overview.html (wejście z dnia 6.1.2016r.)
- [15] N. S. Spaldin, M. Fiebig, *The renaissance of magnetoelectric multiferroics*, Science, 309, 5733 (2005), 391–392
- [16] <http://info.phys.tsinghua.edu.cn/yupu/research.html> (wejście z dnia 6.1.2016r.)
- [17] G. Smolensky and V. A. Joffe, Communication Nr. 71 du Colloque International de Magnétisme, Grenoble, 1958
- [18] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel, *Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni₃B₇O₁₃I*, Journal of Applied Physics, 37, 3 (1966), 1404–1405
- [19] J. Valasek, *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*, Physical Review, 17 (1921), 475–481

- [20] V. K. Wadhawan, *Introduction to Ferroic Materials*, CRC Press, Amsterdam, 2000
- [21] J. Suchanicz, *Elementy inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków, 2009
- [22] Praca zbiorowa pod redakcją T. Krajewskiego, *Zagadnienia fizyki dielektryków*, WKŁ, Warszawa, 1970
- [23] Z. Surowiak, V. P. Dudkevich, *Cienkie warstwy ferroelektryczne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1996
- [24] D. Czekaj, *Technology, properties and applications of PZT thin films*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2002
- [25] A. F. Devonshire, *Theory of ferroelectrics*, Advances in Physics, 3, 10 (1954), 85–130
- [26] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1970
- [27] Praca zbiorowa pod redakcją J. Dudka, *Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1985
- [28] E. Nogas-Ćwikiel, *Otrzymywanie proszków ceramicznych do kompozytów ceramiczno-polimerowych dla detektorów piroelektrycznych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2012
- [29] D. Fang, F. L. Bin Liu, Y. Zhang, J. Hong, X. Guo, *Advances in Developing Electromechanically Coupled Computational Methods for Piezoelectrics/Ferroelectrics at Multiscale*, Applied Mechanics Reviews, 65, 6 (2013), 60802–060802-52
- [30] R. Pampuch, *Współczesne materiały ceramiczne*, AGH Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2005
- [31] https://www.uni-due.de/ferroics/teilprojekt_p5_eng#pc (wejście z dnia 1.11.2015r.)
- [32] Z. Surowiak, *Problemy fizyki cienkich warstw ferroelektrycznych, część 1*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1977
- [33] L. Kozłowski, *Wstęp do fizyki ciała stałego, cz. II Fizyczne podstawy magnetyzmu*, Wydawnictwo Prace Naukowe WSP, Katowice, 1968
- [34] <http://chemwiki.ucdavis.edu/> (wejście z dnia 12.12.2015r.)
- [35] S. Gąsior, R. Wadas, *Ferryty. Zarys własności i technologii*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1987
- [36] E. W. Purcell, *Elektryczność i magnetyzm*, PWN, Warszawa, 1975
- [37] <http://nptel.ac.in/courses/113104005/79> (wejście z dnia 4.1.2016r.)
- [38] L. A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, Warszawa, 2003
- [39] L. Néel, *Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism*, Ann. Phys. Paris, 3 (1948), 137–198
- [40] C. A. Wert, R. M. Thomson, *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1974
- [41] A. H. Morrish, *Fizyczne podstawy magnetyzmu*, PWN, Warszawa, 1970
- [42] F. Kostrubiec, *Podstawy fizyczne materiałoznawstwa dla elektryków*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 1999
- [43] M. Sołtys, *Materiały magnetyczne w technice*, Biblioteka Centralnego Ośrodka Szkolenia i Wydawnictw SEP, Warszawa, 2001

-
- [44] <http://www.matel.p.lodz.pl/show.php?s=e&file=LIM4.pdf> (wejście z dnia 8.1.2016r.)
- [45] Z. Stokłosa, *Procesy magnesowania i straty magnetyczne w amorficznych materiałach magnetycznie miękkich na bazie żelaza*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2012
- [46] <http://nptel.ac.in/courses/115103039/module1/lec1/5.html> (wejście z dnia 8.1.2016r.)
- [47] A. Wac-Włodarczyk, *Materiały magnetyczne, Modelowanie i zastosowania*, Politechnika Lubelska, Lublin, 2012
- [48] S. Okoniewski, Z. Szczepański, *Technologia i materiałoznawstwo dla elektroników*, WSiP, Warszawa, 2008
- [49] <https://www.netzsch-grinding.com/pl/branze-zastosowania/ceramika-szklo/ferryty/> (wejście z dnia 6.2.2016r.)
- [50] Praca zbiorowa pod redakcją R. C. Buchanan'a, *Ceramic Materials for Electronics*, 3rd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, 2004
- [51] A. Sapińska-Wcisło, *Mechatroniczne człony wykonawcze z zastosowaniem materiałów inteligentnych*, praca doktorska, AGH, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, Katedra Robotyki i Mechatroniki, Kraków 2006
- [52] S. B. Lang, *Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool*, Physics Today, 58, 8 (2005), 31–36
- [53] Praca zbiorowa pod redakcją W. Solucha, *Wstęp do piezoelektroniki*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1980
- [54] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Surowiaka, *Elektroceramika ferroelektryczna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2004
- [55] J. F. Nye, *Własności fizyczne kryształów w ujęciu tensorowym i macierzowym*, PWN, Warszawa, 1962
- [56] C. A. Wert, R. M. Thomson, *Fizyka Ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1974
- [57] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977
- [58] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam, 1991
- [59] J. Antoniewicz, *Własności dielektryków*, WNT, Warszawa, 1971
- [60] F. Li, L. Jin, Z. Xu, S. Zhang, *Electrostrictive effect in ferroelectrics: An alternative approach to improve piezoelectricity*, Applied Physics Reviews, 1 (2014), 11103–11121
- [61] K. P. Biełow, *Zjawiska w materiałach magnetycznych*, PWN, Warszawa, 1962
- [62] <http://www.ctgclean.com/tech-blog/2011/12/ultrasonics-transducers-magnetostrictive-effect/> (wejście z dnia 31.12.2015r.)
- [63] M. Łukiewski, *Hałas dławików indukcyjnych*, Napędy i sterowanie, 12 (2008), 61–63
- [64] W. C. Röntgen, *Über die durch Bewegung eines im homogenen elektrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electrodynamische Kraft*, Ann. Phys., 35 (1888), 264–270
- [65] H. A. Wilson, *On the Electric Effect of Rotating a Dielectric in a Magnetic Field*, Philosophical Transactions of The Royal Society B Biological Sciences, 204 (1905), 121–137

- [66] P. Curie, *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*, *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 3, 1 (1894), 393–415
- [67] P. Debye, *Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt*, *Zeitschrift für Physik*, 36, 4 (1926), 300–301
- [68] M. Fiebig, *Revival of the magnetoelectric effect*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, 8 (2005), R123–R152
- [69] I. E. Dzyaloshinskii, *On the magnetoelectrical effect in antiferromagnetics*, *Soviet Physics, Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 10, 3 (1960), 628–629
- [70] D. N. Astrov, *The magnetoelectric effect in antiferromagnetics*, *Soviet Physics, Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 11, 3 (1960), 708–709
- [71] G. T. Rado, V. J. Folen, *Observation of the Magnetically Induced Magnetoelectric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains*, *Physical Review Letters*, 7 (1961), 310–311
- [72] V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, *Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3* , *Physical Review Letters*, 6 (1961), 607–608
- [73] V. W. Wood, A. E. Austin, *Possible applications for magnetoelectric materials*, *International Journal of Magnetism*, 5 (1974), 303–315
- [74] I. A. Osaretin, R. G. Rojas, *Theoretical model for the magnetoelectric effect in magnetostrictive/piezoelectric composites*, *Physical Review B*, 82, 17 (2010), 174415-1–174415-8
- [75] T. Pikula, K. Kowal, P. Guzdek, *Zależność częstotliwościowa napięciowego współczynnika magnetoelektrycznego w ceramikach $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$* , *Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska*, 5, 4 (2015), 62–69
- [76] D. C. Lupascu, H. Wende, M. Etier, A. Nazrabi, I. Anusca, H. Trivedi, V. V. Shvartsman, J. Landers, S. Salamon, C. Schmitz-Antoniak, *Measuring the magnetoelectric effect across scales*, *GAMM Mitteilungen*, 38, 1 (2015), 25–74.
- [77] E. G. Fesenko, *Semeistvo perovskita i segnetoelektrichestvo*, Atomizdat, Moskwa 1972
- [78] <http://www.comsol.com/blogs/piezoelectric-materials-crystal-orientation-poling-direction/> (wejście z dnia 31.1.2016r.)
- [79] M. S. Vijaya, *Piezoelectric Materials and Devices: Applications in Engineering and Medical Sciences*, CRC Press, Boca Raton, 2012
- [80] D. Bochenek, P. Niemiec, Ł. Mirowski, *Dielektryczne właściwości ceramiki PZT otrzymanej metodą zol–żel i domieszkowanej chromem, manganem i tantalem*, *Materiały Ceramiczne*, 66, 2 (2014), 185–190
- [81] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, London and New York, 1971
- [82] Z. Surowiak, D. Bochenek, *Modyfikowanie składu chemicznego elektroceramiki PZT*, *Materiały ceramiczne/Ceramic Materials* 56, 4 (2004), 124–134
- [83] J. Dudek, D. Bochenek, *Wpływ technologii wytwarzania na stopień rozmycia ferroelektrycznych przemian fazowych w ceramice typu PZT*, *Materiały ceramiczne/Ceramic Materials* 62, 3 (2010), 393–399

- [84] B. Noheda, E. E. Cox, G. Shirane, *A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution*, Applied Physics Letters, 74, 14 (1999), 2059–2061
- [85] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S. -E. Park, D. E. Cox, G. Shirane, *Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$* , Physical review B, 61, 13 (2000), 8687–8695.
- [86] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. E. Cross, *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , Physical Review B, 63, 1 (2001), 014103-1–014103-9
- [87] A. Bouzid, E. M. Bourim, M. Gabbay, G. Fantozzi, *PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli*, Journal of European Ceramic Society, 25 (2005), 3213–3221
- [88] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971
- [89] J. C. Burfoot, *Ferroelectrics. An introduction to the physical principles*, Van Nostrand, Princeton, 1967
- [90] E. G. Fesenko, A. Ya. Danziger, O. N. Razumovskaja, *New Piezoceramic Materials*, Rostov State University, Rostov-on-Donu, 1983
- [91] T. Ikeda, T. Okano, *Piezoelectric Ceramics of $Pb(Zr-Ti)O_3$ Modified by $A^{1+}B^{5+}O_3$ or $A^{3+}B^{3+}O_3$* , The Japan Society of Applied Physics, 3, 2 (1964), 63–71
- [92] J. Van Suchtelen, *Product properties: a new application of composite materials*, Philips Research Reports, 27 (1972), 28–37
- [93] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Multiferroic $BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$ Nanostructures*, Science, 30 5658 (2004), 661–663
- [94] H. C. He, J. P. Zhou, J. Wang, C. W. Nan, *Ferroelectric and ferromagnetic behavior of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ - $Co_{0.9}Zn_{0.1}Fe_2O_4$ multilayered thin films prepared via solution processing*, Advanced Functional Materials, 17, 8 (2007), 1333–1338
- [95] R. Ramesh, N. A. Spaldin, *Multiferroics: progress and prospects in thin films*, Nature Materials, 6, 1 (2007), 21–9
- [96] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*, Journal Of Applied Physics, 103 (2008), 031101-1–031101-35
- [97] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, G. Srinivisan, *Theory of low-frequency magnetoelectric coupling in magnetostrictive-piezoelectric bilayers*, Physical Review B, 68 (2003), 054402-1–054402-13
- [98] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, *Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites*, Materials Research Bulletin, 13, 5 (1978), 525–536
- [99] B. Hilczer, J. Małcki, *Elektrety i piezopolimery*, PWN, Warszawa, 1992
- [100] G. Harshe, J. P. Dougherty, R. E. Newnham, *Theoretical modelling of multilayer magnetoelectric composites*, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 4 (1993), 145–159
- [101] M. I. Bichurin, I. A. Kornev, V. M. Petrov, I. V. Lisnevskaya, *Investigation of magnetoelectric interaction in composite*, Ferroelectrics, 204, 1 (1997), 289–297

- [102] K. K. Patankar, S. A. Patil, K. V. Sivakumar, R. P. Mahajan, Y. D. Kolekar, M. B. Kothale, *AC conductivity and magnetoelectric effect in $\text{CuFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$ composite ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 65, 1 (2000), 97–102
- [103] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, H. E. Kim, *Piezoelectric and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/Ni-ferrite particulate composites*, Journal of Electroceramics, 7, 1 (2001), 17–24
- [104] S. Dong, J. G. Bai, J. Zhai, J-F. Li, G. -Q. Lu, D. Viehland, *Circumferential-mode, quasi-ring-type, magnetoelectric laminate composite-a highly sensitive electric current and/or vortex magnetic field sensor*, Applied Physics Letters, 86 (2005), 182506-1–182506-3
- [105] S. Shastry, G. Srinivasan, M. I. Bichurin, V. M. Petrov, A. S. Tatarenko, *Microwave magnetoelectric effects in single crystal bilayers of yttrium iron garnet and lead magnesium niobate-lead titanate*, Physical Review B, 70 (2004), 064416-1–064416-6
- [106] A. A. Semenov, S. F. Karmanenko, V. E. Demidow, B. A. Kalinikos, G. Srinivasan, A. N. Slavin, J. V. Mantese, *Ferrite-ferroelectric layered structures for electrically and magnetically tunable microwave resonators*, Applied Physics Letters, 88 (2006), 033503-1–033503-3
- [107] Q. H. Jiang, Z. J. Shen, J. P. Zhou, Z. Shi, Ce-Wen Nan, *Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering*, Journal of the European Ceramic Society, 27, 1 (2007), 279–284
- [108] G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, C. S. Flattery, V. M. Laletsin, N. Paddubnaya, *Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconate titanate composites*, Applied Physics Letters, 85 (2004), 2550–2552
- [109] M. Etier, *Preparation and Magnetoelectric Effect of Multiferroic Cobalt Ferrite-Barium Titanate Composites*, praca doktorska, Faculty of Engineering of the University of Duisburg-Essen (2015)
- [110] J. Y. Zhai, N. Cai, L. Liu, Y. H. Lin, C. W. Nan, *Dielectric behavior and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/Co-ferrite particulate composites*, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, B99 (2003), 329–331
- [111] Dipti, J. K. Juneja, S. Singh, K. K. Raina, C. Prakash, *Enhancement in magnetoelectric coupling in PZT based composites*, Ceramics International, 41 (2015), 6108–6112
- [112] H. Zhang, C-L. Mak, *Impedance spectroscopic characterization of fine-grained magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3\text{--}(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramic composites*, Journal of Alloys and Compounds, 513 (2012), 165–171
- [113] S. S. Chougule, B. K. Chougule, *Response of dielectric behaviour on ferroelectric rich (y) $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4 + (1-y)$ PZT ME composites*, Materials Chemistry and Physics, 108 (2008), 408–412
- [114] M. Atif, M. Nadeem, *Interplay between the ferromagnetic and ferroelectric phases on the magnetic and impedance analysis of (x) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{--}(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites*, Journal of Alloys and Compounds, 623 (2015), 447–453
- [115] Y. B. Kamble, S. S. Chougule, B. K. Chougule, *Characterization and property measurements of (y) $\text{Co}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + (1-y)$ PZT ME composites*, Journal of Alloys and Compounds, 476 (2009), 733–738

- [116] S. Narendra Babu, S. V. Suryanarayana, T. Bhimasankaram, *Magnetic and magnetoelectric characterization of $Ni_{0.93}Co_{0.02}Mn_{0.05}Fe_{1.95}O_4$ and PZT composites*, Journal of Alloys and Compounds, 473 (2009), 418–422
- [117] M. V. Ramanaa, N. R. Reddy, G. Sreenivasulu, K. V. Siva kumar, B. S. Murty, V. R. K. Murthy, *Enhanced magnetoelectric voltage in multiferroic particulate $Ni_{0.83}Co_{0.15}Cu_{0.02}Fe_{1.9}O_{4.8}/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ composites - dielectric, piezoelectric and magnetic properties*, Current Applied Physics, 9 (2009), 1134–1139
- [118] R. Rani, J. K. Juneja, S. Singh, K. K. Raina, C. Prakash, *Study of samarium modified lead zirconate titanate and nickel zinc ferrite composite system*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 378 (2015), 285–290
- [119] S. R. Kulkarni, C. M. Kanamadi, B. K. Chougule, *Magnetic and dielectric properties of $Ni_{0.8}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ +PZT composites*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (2006), 1607–1611
- [120] B. K. Bammannavar, G. N. Chavan, L. R. Naik, B. K. Chougule, *Magnetic properties and magnetoelectric (ME) effect in ferroelectric rich $Ni_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4$ + $PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ ME composites*, Materials Chemistry and Physics, 117, 1 (2009), 46–50
- [121] R. Pandey, B. R. Meena, A. K. Singh, *Structural and dielectric characterization on multiferroic $xNi_{0.9}Zn_{0.1}Fe_2O_4/(1-x)PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ particulate composite*, Journal of Alloys and Compounds, 593 (2014), 224–229
- [122] J. C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, Oxford University Press, Londyn, 1973
- [123] R. Rani, P. Kumar, S. Singh, J. K. Juneja, K. K. Raina, C. Prakash, *Ferroelectric Properties of Microwave Processed PZT-NiZn Ferrite Composites*, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 122, 1 (2010), 45–51
- [124] B. K. Bammannavar, L. R. Naik, *Study of magnetic properties and magnetoelectric effect in $(x)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4+(1-x)PZT$ composites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 6 (2012), 944–948
- [125] Y. Zhang, J-P. Zhou, Q. Liu, S. Zhang, C-Y. Deng, *Dielectric, magnetic and magnetoelectric properties of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4+Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ composite ceramics*, Ceramics International, 40 (2014), 5853–5860
- [126] W. Balcerowiak, *DSC – Charakteryzowanie przemian fazowych*, III SAT'02, Zakopane, 2002, 49–66
- [127] M. Szechyńska-Hebda, M. Hebda, *Analiza termiczna w badaniach materiałów biologicznych*, Czasopismo Techniczne 6, Środowisko 2-Ś, 6, (2011) 227–234
- [128] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa, 2002
- [129] T. Penkala, *Zarys krystalografii*, PWN, Warszawa, 1972
- [130] A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak, M. Oszejka, W. Łasocha, *Rentgenowska dyfraktometria proszkowa w badaniach zabytkowych obiektów. Nowe możliwości badawcze na Wydziale Chemii UJ*, Opuscula Musealia, 19 (2011), 25–36
- [131] <http://faculty.chem.uni.wroc.pl/data/didactic/files/11/files/xrd.PDF> (wejście z dnia 1.11.2015r.)
- [132] Z. Kosturkiewicz, *Metody krystalografii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2004.
- [133] B. D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa, 1964.
- [134] <http://www.emicroscopy.umcs.lublin.pl> (wejście z dnia 18.10.2015r.)

- [135] A. Łasińska, *Skaningowa mikroskopia elektronowa w badaniach kryminalistycznych*, Materiały szkoleniowe, Prokuratura i Prawo, 2013
- [136] B. Grabowska, *Metody mikroskopowe w inżynierii materiałowej. Mikroskopia elektronowa*, opracowanie ćwiczenia (<http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/NTBwIM-cw5-instrukcja.pdf>) (wejście z dnia 18.10.2015r.)
- [137] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, Ch. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, Kluwer, 1981
- [138] Praca zbiorowa pod redakcją J. Ryczkowskiego, *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko*, Uniwersytet Rzeszowski, 2012
- [139] D. K. Szponder-Kołąkowska, K. Trybalski, *Nowoczesne metody i urządzenia pomiarowe w badaniu właściwości i odpadów mineralnych*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2014
- [140] K. Przybyłowicz: *Metody badania tworzyw metalicznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Kielce, 2011
- [141] A. Szummer, *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, WNT, Warszawa, 1994
- [142] W. R. Herguth, G. Nadeau, *Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) To Practical Tribology Problems*, Herguth Laboratories, Inc., 2004
- [143] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/elementmapping.html (wejście z dnia 2.11.2015r.)
- [144] M. Lisowski, *Pomiar rezystywności i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004
- [145] M. Nocuń, *Wprowadzenie do spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów ceramicznych*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków, 2003
- [146] Praca zbiorowa pod redakcją J. Rutkowskiego, *Podstawy inżynierii materiałowej Laboratorium*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2005
- [147] Praca zbiorowa pod redakcją J. Ranachowskiego, *Elektroceramika, Własności i nowoczesne metody badań, Tom I*, PWN, Warszawa – Poznań, 1981
- [148] D. Bochenek, *Wpływ warunków polaryzowania na dielektryczne i piezoelektryczne właściwości ceramiki typu PZT*, Prace Wydziału Techniki, T.31, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2000
- [149] E. Balmes, A. Deraemaeker, *Modeling structures with piezoelectric materials, Theory and SDT tutorial*, Paris: SDTools, 2013 (<http://www.sdtools.com/help/piezo.pdf>) (wejście z dnia 25.10.2015r.)
- [150] E. G. Fesenko, Z. Surowiak, *Procesy zachodzące w ceramice ferroelektrycznej pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego*, Prace Wydziału Techniki, T.31, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2000
- [151] M. Bałanda, *Magnetyki, nadprzewodniki, magnetometr SQUID* (http://popul.ifj.edu.pl/uploads/file/MB_SQUIDo1.pdf) (wejście z dnia 30.12.2015r.)
- [152] M. Rams, *Coś niecoś o SQUID-ach*, Foton, 78 (2002), 24–29

- [153] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html> (wejście z dnia 31.12.2015r.)
- [154] A. Polit, *Wpływ modyfikacji strukturalnych na anizotropię magnetyczną cienkich warstw Fe/Pd*, praca doktorska, PAN, Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego, 2010
- [155] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, WNT, Warszawa, 1998
- [156] J. Sosnowski, B. Boreta, *Nadprzewodniki wysokotemperaturowe jako generatory i detektory promieniowania elektromagnetycznego*, Prace Instytutu Elektrotechniki, 228 (2006), 95–104
- [157] R. S. Singh, T. Bhimasankaram, G. S. Kumar, S. V. Suryanarayana, *Dielectric and magnetoelectric properties of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$* , Solid State Communications, 91, 7 (1994), 567–569
- [158] M. Kumar M, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, G. S. Kumar, T. Bhimasankaram, *An experimental setup for dynamic measurement of magnetoelectric effect*, Bulletin of Materials Science 21, 3 (1998), 251–255
- [159] J. -P. Rivera, *On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite*, Ferroelectrics, 161, 1 (1994), 165–180
- [160] M. M. Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, G.S. Kumar, T. Bhimasankaram. *An experimental setup for dynamic measurement of magnetoelectric effect*, Bulletin of Materials Science, 21, 3 (1998), 251–255
- [161] V. G. Duong, R. Groessinger, M. Schoenhardt, D. Bueno-Basques, *The lock-in technique for studying magnetoelectric effect*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 316, 2 (2007), 390–393
- [162] G. V. Duong, R. S. Turtelli, R. Groessinger, *Magnetoelectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ core-shell structure composite studied by a magnetic pulse method*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010), 1581–1584
- [163] Y. K. Fetisov, K. E. Kamentsev, A. Y. Ostashchenko, G. Srinivasan, *Wide-band magnetoelectric characterization of a ferrite-piezoelectric multilayer using a pulsed magnetic field*, Solid State Communications, 132 (2004), 13–17
- [164] E. Kita, A. Tasaki, K. Siratori, *Application of squid magnetometer to the measurement of magnetoelectric effect in Cr_2O_3* , Japanese Journal of Applied Physics, 18, 7 (1979), 1361–1366
- [165] P. Borisov, A. Hochstrat, V. V. Shvartsman, W. Kleemann, *Superconducting quantum interference device setup for magnetoelectric measurements*, Review of Scientific Instruments, 78 (2007), 106105–3
- [166] J. E. Garcia, R. Pérez, A. Albareda, J. A. Eiras, *Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and Nb^{5+} or Fe^{3+} doped PZT ceramic system*, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007), 4029–4032
- [167] X. F. Chen, X. L. Dong, H. L. Zhang, G. Yu, F. Cao, G. S. Wang, *Polarization switching process of soft lead zirconate titanate bulk ceramics*, Solid State Communications, 150 (2010), 720–724
- [168] S. Takahashi, S. Hirose, K. Uchino, *Stability of PZT Piezoelectric Ceramics under Vibration Level Change*, Journal of the American Ceramic Society, 77, 9 (1994), 2429–2432

- [169] G-M. Lee, B-H. Kim, *Effects of thermal aging on temperature stability of $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3 + x(\text{wt.}\%)Cr_2O_3$ ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 91 (2005), 233–236
- [170] C. Bedoya, Ch. Muller, J. –L. Baudour, V. Madigou, M. Anne, M. Roubin, *Sr-doped $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ceramic: structural study and field-induced reorientation of ferroelectric domains*, Materials Science and Engineering, B75 (2000), 43–52
- [171] R. S. Nasar, M. Cerqueira, E. Longo, J. A. Varela, A. Beltran, *Experimental and theoretical study of the ferroelectric and piezoelectric behavior of strontium-doped PZT*, Journal of the
- [172] L. Hamzioui, F. Kahoul, A. Boutarfaia, *The effect of Nb_2O_5 addition on the structural, dielectric and piezoelectric properties of $Pb_{0,98}Ba_{0,02}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,98}(Cr^{3+}_{0,5}Ta^{5+}_{0,5})_{0,02}]$ ceramics*, Energy Procedia, 74 (2015), 198–204
- [173] A. M. Abdeen, *Dielectric behaviour in Ni-Zn ferrites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 192 (1999), 121–129
- [174] M. Zhang, Q. Liu, Z. Zi, Y. Dai, X. Zhu, Y. Sun, J. Dai, *Magnetic and microwave absorption properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanocrystalline synthesized by sol-gel method*, Science China Technological Sciences, 56, 1 (2013), 13–19
- [175] L. Beda, A. Szabo, *Determination of thermal decomposition reaction characteristics (A, E) of wood samples for fire dynamics simulation*, Ybl Journal of Built Environment, 1, 2 (2013), 13–24
- [176] D. Bochenek, **P. Niemiec**, P. Wawrzala, A. Chrobak, *Multiferroic Ceramic Composites Based on PZT Type Ceramic and NiZnFe Ferrite*, Ferroelectrics, 448 (2013), 96–105
- [177] D. Bochenek, **P. Niemiec**, R. Zachariasz, A. Chrobak, G. Ziolkowski, *Ferroelectric - ferromagnetic composites based on PZT type powder and ferrite powder*, Archives of Metallurgy and Materials, 58, 4 (2013), 1013–1017
- [178] J. Zdera, *Metoda scanningowej mikroskopii elektronowej innowacją w naukach mineralogicznych*, Laboratoria.net – Innowacje, Nauka, Technologie (<http://laboratoria.net/artykul/13741.html>) (wejście z dnia 2.11.2015r)
- [179] V. L. Mathe, K. K. Patankar, M. B. Kothale, S. B. Kulkarni, P. B. Joshi, S. A. Patil, *Preparation, structural analysis and dielectric properties of $Bi_xLa_{1-x}FeO_3$ perovskite*, PRAMANA – Journal Of Physics, 58, 5&6 (2002), 1105–1113
- [180] S. S. Chougule, D. R. Patil, B. K. Chougule, *Electrical conduction and magnetoelectric effect in ferroelectric rich (x) $Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4 + (1-x)PZT$ ME composites*, Journal of Alloys and Compounds, 452 (2008), 205–209
- [181] L. M. Hrib, O. F. Caltun, *Effects of the chemical composition of the magnetostrictive phase on the dielectric and magnetoelectric properties of cobalt ferrite-barium titanate composite*, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011), 6644–6648
- [182] N. Rezlescu, E. Rezlescu, *Dielectric properties of copper containing ferrites*, Physica Status Solidi (a), 23, 2 (1974), 575–582
- [183] J. Chen, Z. Xu, S. Qu, X. Wei, X. Liu, *Electromagnetic properties of ferroelectric-ferrite ceramic composites*, Ceramics International, 34, 4 (2008), 803–807
- [184] K. Okazaki, *Tekhnologiya keramicheskikh dielektrikov*, Energia, Moskwa, 1976
- [185] <http://zfcst.us.edu.pl.155-158-102-56.155-158-102-56.plesk-preview.us.edu.pl/?q=node/48> (wejście z dnia 20.02.2016r.)

-
- [186] **P. Niemiec**, D. Bochenek, A. Chrobak, P. Guzdek, A. Błachowski, *Ferroelectric–Ferromagnetic Ceramic Composites Based on PZT with Added Ferrite*, International Journal of Applied Ceramic Technology, Special Issue: Ferroelectric Ceramics, 12, S1 (2015), E82–E89
- [187] P. Guzdek, W. Grzesiak, M. Wzorek, *Efekt magnetoelektryczny w kompozycie warstwowym $Ni_{0.3}Zn_{0.62}Cu_{0.08}Fe_2O_4 - PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$* , Przegląd elektrotechniczny, 9/2015 (2015), 50–53
- [188] P. A. Joy, S. K. Date, *Effect of sample shape on the zero-field-cooled magnetization behavior: comparative studies on $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ and $SrFe_{12}O_{19}$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 222, 1–2 (2000), 33–38
- [189] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008
- [190] S. R. Kulkarni, C. M. Kanamadi, B. K. Chougule, *Dielectric and magnetoelectric properties of $(x)Ni_{0.8}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_2O_4/(1-x)PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ composites*, Materials Research Bulletin, 40, 12 (2005), 2064–2072

STRESZCZENIE

Praca doktorska obejmuje tematykę otrzymywania dwufazowych materiałów ferroelektryczno-ferrimagnetycznych z wykorzystaniem konwencjonalnej metody otrzymywania materiałów ceramicznych poprzez syntezę w fazie stałej mieszaniny prostych tlenków i węglanów oraz zastosowania bezciśnieniowego spiekania w atmosferze powietrza. Fazę ferroelektryczną stanowiły domieszkowane proszki typu PZT z obszaru morfotropowego (OM) cechujące się dobrymi parametrami piezoelektrycznymi. Fazę magnetyczną stanowił ferryt niklowo-cynkowy ($\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$) należący do grupy materiałów magnetycznie miękkich. Stosunek fazy ferroelektrycznej do fazy magnetycznej wynosił 90:10 (90% wag. faza ferroelektryczna, 10% wag. faza magnetyczna).

Praca doktorska została podzielona na sześć głównych rozdziałów. W rozdziale pierwszym przedstawiono ideę niniejszej dysertacji. W drugim rozdziale sformułowano tezę oraz określono ogólne i szczegółowe cele pracy. Rozdział trzeci stanowi część teoretyczną podzieloną na kolejne podrozdziały. W tej części przedstawiono informacje dotyczące tematyki niniejszej pracy doktorskiej obejmujące między innymi materiały ferroiczne, multiferroiczne, magnetyczne, w tym ich właściwości fizyczne. Przedstawiono aktualny stan wiedzy z zakresu dwufazowych materiałów ceramicznych wykazujących efekt magnetoelektryczny (ME). Przeprowadzono również przegląd metod badawczych wykorzystanych w charakterystyce otrzymanych materiałów ceramicznych.

Rozdział czwarty przedstawia część doświadczalną pracy doktorskiej. W tej części przedstawiono proces technologiczny otrzymywania zaprojektowanych materiałów ceramicznych. Zaprezentowano wyniki analiz, które podzielono na badania fizykochemiczne, elektryczne, piezoelektryczne, magnetyczne oraz magnetoelektryczne, a także interpretację przeprowadzonych badań. Każdy z podrozdziałów dotyczących przeprowadzonych badań otrzymanych materiałów zakończono podsumowaniem.

W rozdziale piątym zaprezentowano wnioski będące rezultatem części doświadczalnej oraz pozwalające stwierdzić, że przedstawiona teza niniejszej pracy doktorskiej jest prawdziwa.

Rozdział szósty zawiera spis literatury cytowanej w niniejszej rozprawie doktorskiej.

ABSTRACT

PhD thesis includes problems of obtaining two-phase ferroelectro-ferrimagnetics materials by means of conventional methods used to obtain ceramic materials by a solid-phase synthesis of a mixture of simple oxides and carbonates and application of pressureless sintering in air atmosphere. Doped PZT type powders of the so called morphotropic area, showing good piezoelectric parameters comprised the ferroelectric phase. Nickel-zinc ferrite ($\text{Ni}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_2\text{O}_4$), which belongs to the group of soft magnetic materials comprised the magnetic phase. The ratio of the ferroelectric phase to the magnetic phase was equal to 90:10 (90 wt.% ferroelectric phase, 10 wt.% magnetic phase).

The PhD thesis has been divided into six main chapters. The first chapter presents the idea of this dissertation. In the second chapter, the thesis has been formulated. Also the general and specific objectives of the work have been defined. The third chapter is the theoretical part divided into subsequent subchapters. This section provides information about the subject of the doctoral thesis including ferroic materials, multiferroics and magnetic also their physical properties. The current state of knowledge in the field of two-phase ceramic materials showing magnetoelectric effect (ME) has been also presented. Apart from that a review of research methods used to characterise the obtained ceramic materials has been presented.

The fourth chapter presents the experimental part of the doctoral thesis. This section presents the technological process of obtaining the designed ceramic materials. The results of the analyzes, which have been divided into physico-chemical, electrical, piezoelectric, magnetic and magnetoelectric, as well as interpretation of the studies are presented there. Each of the subsections related to the study of the obtained materials have been completed with a summary.

The conclusions which have resulted from the experimental part and showed that the thesis of this PhD thesis is true are contained in the fifth chapter.

The sixth chapter contains a list of literature cited in the doctoral thesis.